



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 108883398 B

(45) 授权公告日 2021.10.12

(21) 申请号 201780022238.6
 (22) 申请日 2017.04.13
 (65) 同一申请的已公布的文献号
 申请公布号 CN 108883398 A
 (43) 申请公布日 2018.11.23
 (30) 优先权数据
 2016-080594 2016.04.13 JP
 (85) PCT国际申请进入国家阶段日
 2018.10.08
 (86) PCT国际申请的申请数据
 PCT/JP2017/015205 2017.04.13
 (87) PCT国际申请的公布数据
 W02017/179679 JA 2017.10.19
 (73) 专利权人 丰田自动车株式会社
 地址 日本爱知县
 专利权人 株式会社 科特拉
 (72) 发明人 白川翔吾 三浦真秀 五十井俊广
 饭冢光祐 二桥裕树 内藤功
 (续)

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所
 11247
 代理人 王潇悦 段承恩

(51) Int.Cl.
 B01J 23/63 (2006.01) (续)

(56) 对比文件
 JP 2010022892 A, 2010.02.04
 JP 2010022892 A, 2010.02.04
 CN 101050717 A, 2007.10.10
 CN 103781548 A, 2014.05.07
 CN 104661746 A, 2015.05.27
 CN 104001508 A, 2014.08.27
 CN 102711989 A, 2012.10.03
 CN 1935368 A, 2007.03.28
 JP 2010069471 A, 2010.04.02
 JP 2007084391 A, 2007.04.05
 EP 1059118 A2, 2000.12.13
 CN 102802784 A, 2012.11.28
 CN 101138701 A, 2008.03.12
 CN 101287550 A, 2008.10.15 (续)

审查员 焦露露

权利要求书2页 说明书43页 附图10页

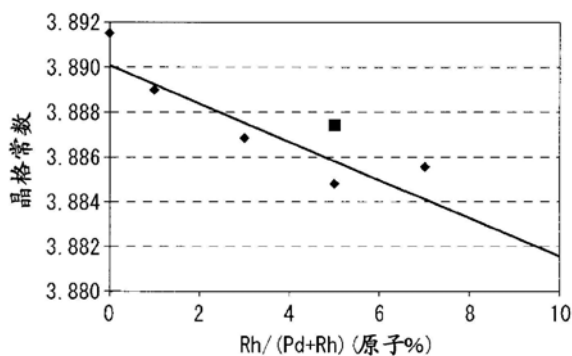
(54) 发明名称

排气净化催化剂、排气净化方法和排气净化系统

(57) 摘要

本发明提供一种能够抑制多个微粒的晶粒生长的排气净化催化剂。本发明的排气净化催化剂具有含有Pd和Rh的复金属材料微粒，并且，Rh的原子总数相对于Pd和Rh的原子总数的平均比例在0.5原子%以上且6.5原子%以下，并且，在将X射线波长设为1.5403Å，且衍射面为Pd(111)的晶格面的条件下进行XRD分析的情况下，确定表示在所述衍射面的衍射峰位置的衍射角 2θ ，通过使用这些值，根据有关维加德定律的式子算出理论晶格常数B的值，并根据有关布拉格定律和晶格常数的式子算出实测晶格常数C的值，理论晶

格常数B与实测晶格常数C之间的差的绝对值在 $1.020 \times 10^{-3}(\text{Å})$ 以下。上述理论晶格常数B与上述实测晶格常数C之间的差的绝对值越小，Pd和Rh彼此复合的程度就越高。



CN 108883398 B

[接上页]

(72) 发明人 永田贵宽

F01N 3/10 (2006.01)

(51) Int.Cl.

B01D 53/94 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 101829595 A, 2010.09.15

1. 一种排气净化催化剂,具有含有Pd和Rh的复合金属微粒,含有Pd和Rh的所述复合金属微粒是经由通过pH调整剂形成的含有Pd和Rh的复合氢氧化物而得到的,并且,

Rh的原子总数相对于Pd和Rh的原子总数的平均比例在0.5原子%以上且6.5原子%以下,并且,

在将X射线波长设为**1.5403Å**,且衍射面为Pd (111)的晶格面的条件下进行XRD分析的情况下,确定表示在所述衍射面的衍射峰位置的衍射角 2θ ,通过使用这些值,根据有关维加德定律的下式(I)算出理论晶格常数B的值,并根据有关布拉格定律和晶格常数的下式(II)算出实测晶格常数C的值,理论晶格常数B与实测晶格常数C之间的差的绝对值在 **$1.020 \times 10^{-3} \text{Å}$** 以下:

$$B = -8.5459 \times 10^{-2} \times A + 3.890105 \quad (\text{I})$$

式中,A是Rh的原子总数相对于Pd和Rh的原子总数的平均比例,

$$C = \lambda \times (h^2 + k^2 + l^2)^{1/2} / (2 \sin \theta) \quad (\text{II})$$

式中,

λ 是所述X射线波长,

h、k和l是密勒指数,

θ 是所述衍射角 2θ 的一半。

2. 根据权利要求1所述的排气净化催化剂,还具有载体粒子,并且在所述载体粒子担载所述复合金属微粒。

3. 根据权利要求2所述的排气净化催化剂,所述载体粒子是选自二氧化硅、氧化镁、二氧化锆、二氧化铈、氧化铝、二氧化钛和它们的固溶体、以及它们的组合中的载体粒子。

4. 一种排气净化方法,在理论值气氛中,使权利要求1~3的任一项所述的排气净化催化剂接触含有HC、CO和NO_x的排气,由此将HC和CO氧化,并且将NO_x还原从而净化。

5. 一种排气净化系统,包含:排出排气的内燃机;对所述排气进行处理的第一排气净化催化剂装置;以及对所述第一排气净化催化剂装置中处理过的所述排气进行进一步处理的第二排气净化催化剂装置,

所述第一排气净化催化剂装置具有:基材;配置在所述基材上的下层催化剂层;以及配置在所述下层催化剂层上的上层催化剂层,所述上层催化剂层具有面向所述排气的流路的表面,

所述上层催化剂层包含相对于1L体积的所述基材为0.1g以上且1.1g以下的权利要求1记载的所述Pd-Rh复合金属微粒,并且所述下层催化剂层和所述上层催化剂层中,所述Pd-Rh复合金属微粒的浓度最高的位置是所述上层催化剂层的所述表面。

6. 一种排气净化系统,包含:排出排气的内燃机;对所述排气进行处理的第一排气净化催化剂装置;以及对所述第一排气净化催化剂装置中处理过的所述排气进行进一步处理的第二排气净化催化剂装置,

所述第一排气净化催化剂装置具有:基材;配置在所述基材上的下层催化剂层;以及配置在所述下层催化剂层上的上层催化剂层,所述上层催化剂层具有面向所述排气的流路的表面,

所述上层催化剂层包含相对于1L体积的所述基材为0.1g以上且1.2g以下的权利要求1

记载的所述Pd-Rh复合金属微粒,并且所述上层催化剂层中,在厚度方向上所述Pd-Rh复合金属微粒的浓度大致均匀。

7.一种排气净化系统,包含:排出排气的内燃机;对所述排气进行处理的第一排气净化催化剂装置;以及对所述第一排气净化催化剂装置中处理过的所述排气进行进一步处理的第二排气净化催化剂装置,

所述第一排气净化催化剂装置具有:基材;配置在所述基材上的下层催化剂层;以及配置在所述下层催化剂层上的上层催化剂层,所述上层催化剂层具有面向所述排气的流路的表面,

所述下层催化剂层包含相对于1L体积的所述基材为75g以下的担载有权利要求1记载的所述Pd-Rh复合金属微粒的二氧化铈系载体粒子,所述下层催化剂层中,在厚度方向上所述Pd-Rh复合金属微粒的浓度大致均匀。

8.根据权利要求7所述的排气净化系统,所述基材具有:所述排气进入的入口部分即上游端、以及所述排气退出的出口部分即下游端,

所述下层催化剂层从所述基材的上游端开始以所述基材总长的80%以下的长度向下游端形成。

排气净化催化剂、排气净化方法和排气净化系统

技术领域

[0001] 本发明涉及排气净化催化剂、排气净化方法和排气净化系统。

背景技术

[0002] 从汽车等的内燃机、例如汽油发动机或柴油发动机等内燃机排出的排气中包含有害成分，例如一氧化碳(CO)、烃(HC)和氮氧化物(NO_x)等。

[0003] 因此，一般而言，在内燃机中设置用于将这些有害成分分解除去的排气净化装置，通过安装在该排气净化装置内的排气净化催化剂将这些有害成分实质上无害化。

[0004] 以往，作为这些排气净化催化剂的例子，已知使金属氧化物载体粒子担载铂族元素的微粒、例如钯(Pd)微粒等的催化剂。

[0005] 但是，暴露在高温排气中的Pd微粒发生烧结，由此其催化剂活性可能下降。再者，“烧结”是指微粒在该微粒的熔点以下的温度发生晶粒生长的现象。

[0006] 考虑到Pd微粒发生烧结的可能性，在包含Pd微粒的以往的排气净化催化剂中，Pd微粒的量与初期所需要的量相比为过量。

[0007] 另外，Pd等铂族元素的出产地区少，其出产地区集中存在于南非和俄罗斯等特定地区。因此，铂族元素是价格非常高的稀有元素。而且，铂族元素的使用量与汽车的排气限制强化一同增加，担心其被用尽。

[0008] 因此，正在开发用于降低催化剂所含有的铂族元素的使用量，并且阻止高温下的催化剂活性下降的技术。

[0009] 再者，专利文献1的复合金属胶体包含多种金属元素。专利文献1中记载了，该复合金属胶体的平均粒径为2~12nm，并且多种金属元素在该复合金属的粒子内实质上均匀地分布。具体而言，专利文献1中公开了以摩尔比计为1:1混合氯化钯溶液和氯化铑溶液而得到的复合金属胶体分散体。

[0010] 现有技术文献

[0011] 专利文献1：日本特开2002-102679号公报

发明内容

[0012] 本发明的目的是提供一种能够抑制多个微粒的晶粒生长的排气净化催化剂。

[0013] 本发明人发现通过以下手段能够解决上述课题。

[0014] <1>一种排气净化催化剂，具有含有Pd和Rh的复合金属微粒，并且，

[0015] Rh的原子总数相对于Pd和Rh的原子总数的平均比例在0.5原子%以上且6.5原子%以下，并且，

[0016] 在将X射线波长设为**1.5403Å**，且衍射面为Pd(111)的晶格面的条件下进行XRD分析的情况下，确定表示在所述衍射面的衍射峰位置的衍射角 2θ ，通过使用这些值，根据有关维加德定律的下式(I)算出理论晶格常数B的值，并根据有关布拉格定律和晶格常数的下式(II)算出实测晶格常数C的值，理论晶格常数B与实测晶格常数C之间的差的绝对值在

$1.020 \times 10^{-3} (\text{Å})$ 以下:

[0017] $B = -8.5459 \times 10^{-2} \times A + 3.890105$ (I)

[0018] [式中,A是Rh的原子总数相对于Pd和Rh的原子总数的平均比例],

[0019] $C = \lambda \times (h^2 + k^2 + l^2)^{1/2} / (2 \sin \theta)$ (II)

[0020] [式中,

[0021] λ 是所述X射线波长,

[0022] h 、 k 和 l 是所述密勒指数,

[0023] θ 是所述衍射角 2θ 的一半]。

[0024] <2>根据<1>项所述的排气净化催化剂,还具有载体粒子,并且在所述载体粒子担载所述复合金属微粒。

[0025] <3>根据<2>项所述的排气净化催化剂,所述载体粒子是选自二氧化硅、氧化镁、二氧化锆、二氧化铈、氧化铝、二氧化钛和它们的固溶体、以及它们的组合中的载体粒子。

[0026] <4>一种排气净化方法,在理论值气氛中,使<1>~<3>项的任一项所述的排气净化催化剂接触含有HC、CO和NO_x的排气,由此将HC和CO氧化,并且将NO_x还原从而净化。

[0027] <5>一种排气净化系统,包含:排出排气的内燃机;对所述排气进行处理的第一排气净化催化剂装置;以及对所述第一排气净化催化剂装置中处理过的所述排气进行进一步处理的第二排气净化催化剂装置,

[0028] 所述第一排气净化催化剂装置具有:基材;配置在所述基材上的下层催化剂层;以及配置在所述下层催化剂层上的上层催化剂层,所述上层催化剂层具有面向所述排气的流路的表面,

[0029] 所述上层催化剂层包含相对于1L体积的所述基材为0.1g以上且1.1g以下的<1>项记载的所述Pd-Rh复合金属微粒,并且所述下层催化剂层和所述上层催化剂层中,所述Pd-Rh复合金属微粒的浓度最高的位置是所述上层催化剂层的所述表面。

[0030] <6>一种排气净化系统,包含:排出排气的内燃机;对所述排气进行处理的第一排气净化催化剂装置;以及对所述第一排气净化催化剂装置中处理过的所述排气进行进一步处理的第二排气净化催化剂装置,

[0031] 所述第一排气净化催化剂装置具有:基材;配置在所述基材上的下层催化剂层;以及配置在所述下层催化剂层上的上层催化剂层,所述上层催化剂层具有面向所述排气的流路的表面,

[0032] 所述上层催化剂层包含相对于1L体积的所述基材为0.1g以上且1.2g以下的<1>项记载的所述Pd-Rh复合金属微粒,并且所述上层催化剂层中,在厚度方向上所述Pd-Rh复合金属微粒的浓度大致均匀。

[0033] <7>一种排气净化系统,包含:排出排气的内燃机;对所述排气进行处理的第一排气净化催化剂装置;以及对所述第一排气净化催化剂装置中处理过的所述排气进行进一步处理的第二排气净化催化剂装置,

[0034] 所述第一排气净化催化剂装置具有:基材;配置在所述基材上的下层催化剂层;以及配置在所述下层催化剂层上的上层催化剂层,所述上层催化剂层具有面向所述排气的流路的表面,

[0035] 所述下层催化剂层包含相对于1L体积的所述基材为75g以下的担载有<1>项记载的所述Pd-Rh复合金属微粒的二氧化铈系载体粒子,所述下层催化剂层中,在厚度方向上所述Pd-Rh复合金属微粒的浓度大致均匀。

[0036] <8>根据<7>项所述的排气净化系统,所述基材具有:所述排气进入的入口部分即上游端、以及所述排气退出的出口部分即下游端,

[0037] 所述下层催化剂层从所述基材的上游端开始以所述基材总长的80%以下的长度向下游端形成。

[0038] 根据本发明,可提供一种能够抑制上述微粒的晶粒生长的排气净化催化剂。

附图说明

[0039] 图1是表示排气净化催化剂制造方法的一实施方式的概略图。

[0040] 图2是对于热耐久试验表示时间t和温度°C的关系的概略图。

[0041] 图3表示实施例1~3、比较例1和2以及参考例的排气净化催化剂的X射线衍射图案。

[0042] 图4对于实施例1~3、比较例1和2以及参考例的排气净化催化剂,表示Rh/(Pd+Rh)(原子%)和晶格常数的关系。

[0043] 图5对于实施例1~3、比较例1和2以及参考例的排气净化催化剂,表示Rh/(Pd+Rh)(原子%)和根据谢乐公式算出的微粒的平均粒径(nm)的关系。

[0044] 图6对于实施例1~3、比较例1和2以及参考例的排气净化催化剂,表示500°C时的HC和CO的净化率(%)。

[0045] 图7(a)是热耐久试验后的比较例1的排气净化催化剂的透射电子显微镜(TEM: Transmission Electron Microscope)像,图7(b)是热耐久试验后的实施例3的排气净化催化剂的TEM像。

[0046] 图8是本发明的排气净化系统的概略图。

[0047] 图9是本发明的排气净化系统的第一排气净化催化剂装置的概略图。

[0048] 图10是对于实施例A1、A3和A7、以及比较例A1、A3和A7的排气净化催化剂装置,表示500°C时的THC净化率(%)的图。

[0049] 图11是对于实施例A2~A6和比较例A1~A6的排气净化催化剂装置,表示在上层催化剂层表面的Pd添加量(g/L)和500°C时的THC净化率(%)的关系的图。

[0050] 图12是表示实施例B1、B2和B6、以及比较例B1~B4和B8的排气净化催化剂装置、和THC50%净化温度(°C)的关系的图。

[0051] 图13是对于实施例B2~B5以及比较例B1和B4~B7的排气净化催化剂装置,表示在上层催化剂层的Pd添加量(g/L)和THC50%净化温度(°C)的关系的图。

[0052] 图14(a)和(b)是表示分别将实施例B2和比较例B4的排气净化催化剂装置的上层催化剂层分解拍摄的TEM像的图。

[0053] 图15是对于实施例C1、C3和C6、以及比较例C1~C3的排气净化催化剂装置,表示氧存储量(g)的图。

[0054] 图16是对于实施例C2~C5和比较例C1的排气净化催化剂装置,表示在下层催化剂层的LaY-ACZ复合氧化物添加量(g/L)和氧存储量(g)的关系的图。

[0055] 图17是对于实施例C2~C5和比较例C1的排气净化催化剂装置,表示在下层催化剂层的LaY-ACZ复合氧化物添加量(g/L)和NO_x50%净化温度(°C)的关系的图。

[0056] 图18表示实施例A1的排气净化催化剂装置的截面的电子探针显微分析(EPMA)像。

[0057] 图19是对于实施例A1、A3和A8的排气净化催化剂装置,表示上层担载率(%)和500°C时的THC净化率(%)的关系的图。

具体实施方式

[0058] 以下,对本发明的实施方式详细说明。再者,本发明不限于以下的实施方式,在本发明的主旨范围内可以进行各种变形来实施。

[0059] 《排气净化催化剂》

[0060] 本发明的排气净化催化剂具有含有Pd和Rh的复合金属微粒。另外,本发明的排气净化催化剂中,Rh的原子总数相对于Pd和Rh的原子总数的平均比例在0.5原子%以上且6.5原子%以下。

[0061] 本发明的排气净化催化剂含有的复合金属微粒中,晶粒生长比较难的Rh与晶粒生长比较容易的Pd复合化。因此,含有Pd和Rh的该复合金属微粒,具有在高温条件下也难以晶粒生长的性质。

[0062] 另外,该复合金属微粒中,Pd相对于Rh的比例多。因此,该复合金属微粒能够显示Pd本来具有的排气净化能力,同时具有难以晶粒生长的性质。换句话说,该复合金属微粒能够显示Pd本来具有的排气净化能力,同时改变Pd本来具有的比较容易晶粒生长的性质。

[0063] 因此,根据本发明,可提供一种能够抑制微粒的晶粒生长的排气净化催化剂。

[0064] 以往的排气净化催化剂,一般而言,为了弥补随着Pd金属微粒的晶粒生长而下降的催化剂活性,含有过量的Pd金属微粒。但是,本发明的排气净化催化剂中,抑制了这样的晶粒生长,所以能够降低高价的稀有金属、尤其是Pd金属的使用量。因此,根据本发明,能够提供一种低廉并且高性能的环境友好的排气净化催化剂。

[0065] 再者,本发明的排气净化催化剂所含有的复合金属微粒的状态可以是根据温度、湿度和气氛的条件而使其一部分氧化的状态。但是,应该理解为,复合金属微粒的状态只要是该状态的情况下,本发明的排气净化催化剂就能够在维持排气净化能力的同时抑制多个微粒的晶粒生长。

[0066] 以下,对本发明的排气净化催化剂所含有的多个构成要素详细说明。

[0067] <复合金属微粒>

[0068] 复合金属微粒含有Pd和Rh。

[0069] Rh的原子总数相对于Pd和Rh的原子总数的平均比例过少的情况下,可能难以抑制复合金属微粒的晶粒生长。因此,Rh的原子总数相对于Pd和Rh的原子总数的平均比例可以在0.5原子%以上、1原子%以上、1.5原子%以上或2原子%以上。

[0070] Rh的原子总数相对于Pd和Rh的原子总数的平均比例过多的情况下,可能在Pd和Rh之间实质上不发生复合化、尤其是固溶化。因此,Rh的原子总数相对于Pd和Rh的原子总数的平均比例可以在6.5原子%以下、6.0原子%以下、5原子%以下、4.5原子%以下或4原子%以下。

[0071] 再者,在本发明中,“复合金属微粒”是指至少2种金属元素至少部分地固溶了的材

料。因此,例如,Pd和Rh的复合金属微粒是指Pd和Rh至少部分地固溶,尤其是Pd和Rh至少部分地共同形成单一晶体结构的固溶体。即,例如,“Pd和Rh的复合金属微粒”可以不仅是Pd和Rh固溶的部分,也可以具有Pd和Rh分别单独存在的部分。

[0072] (复合金属微粒的复合的定义)

[0073] 本发明的排气净化催化剂中,包含具有上述平均比例(也称作“平均比例A”)的多个复合金属微粒。具体而言,该多个复合金属微粒的复合被如下定义:

[0074] 在将X射线波长设为**1.5403Å**、且衍射面为Pd(111)的晶格面的条件下进行XRD分析的情况下,确定表示在上述衍射面的衍射峰位置的衍射角 2θ ,通过使用这些值,根据有关维加德定律的下式(I)算出理论晶格常数B的值,并根据有关布拉格定律和晶格常数的下式(II)算出实测晶格常数C的值,理论晶格常数B与实测晶格常数C之间的差的绝对值在 **1.020×10^{-3} (Å)**以下、 **1.000×10^{-3} (Å)**以下、 **0.900×10^{-3} (Å)**以下、 **0.700×10^{-3} (Å)**以下、 **0.688×10^{-3} (Å)**以下、 **0.600×10^{-3} (Å)**以下、 **0.500×10^{-3} (Å)**以下、

0.400×10^{-3} (Å)以下、 **0.300×10^{-3} (Å)**以下、 **0.261×10^{-3} (Å)**以下或 **0.200×10^{-3} (Å)**

以下,该情况下,在本发明中视为“复合”。

$$[0075] \quad B = -8.5459 \times 10^{-2} \times A + 3.890105 \quad (I)$$

[0076] [式中,A是上述平均比例A]

$$[0077] \quad C = \lambda \times (h^2 + k^2 + l^2)^{1/2} / (2 \sin \theta) \quad (II)$$

[0078] [式中,

[0079] λ 是上述X射线波长,

[0080] h、k和l是上述密勒指数,

[0081] θ 是上述衍射角 2θ 的一半]。

[0082] 在本发明中“维加德定律”(Vegard's law)是指,2种金属元素彼此固溶了的材料的晶格常数(也称作理论晶格常数)、与2种金属元素的组成比之间存在比例关系这样的经验法则。根据维加德定律,该比例关系可以用下式(III)表现。

$$[0083] \quad B = B_1 \times Pd / (Pd + Rh) + B_2 \times Rh / (Pd + Rh) \quad (III)$$

[0084] [式中,

[0085] B是Pd和Rh彼此固溶了的复合金属微粒的理论晶格常数,

[0086] B_1 是Pd单晶的晶格常数,

[0087] Pd/(Pd+Rh)是Pd的原子总数相对于Pd和Rh的原子总数的平均比例,

[0088] B_2 是Rh单晶的晶格常数,

[0089] Rh/(Pd+Rh)是Rh的原子总数相对于Pd和Rh的原子总数的平均比例]。

[0090] 考虑到将密勒指数(hkl)为(111)的晶格面设为衍射面的Pd单晶的晶格常数为**3.890105Å**;并且在该衍射面的Rh单晶的晶格常数为**3.804646Å**,并且将上述式(III)用Rh的原子总数相对于Pd和Rh的原子总数的平均比例(A)进行换算的情况下,导出下式(IV)。

$$[0091] \quad B = 3.890105 \times (1 - A) + 3.804646 \times A \quad (IV)$$

[0092] 即,上述式(IV)与上述式(I)相等。再者,上述式(I)中,请注意将上述A值换算为小

数点而不是原子%，进行运算。

[0093] 应理解为，具有预定的平均比例的复合金属微粒的实测晶格常数的值和向上述式 (I) 中代入该预定的平均比例而导出的理论晶格常数的值之差的绝对值越小，在该复合金属微粒中，Pd和Rh彼此复合的程度就越高。再者，应理解为，上述复合程度不是表示排气净化催化剂中有关Pd和Rh的微粒的一个个的复合程度的尺度，而是将有关Pd和Rh的全部微粒的复合程度进行了平均化的尺度。

[0094] 因此，用理论晶格常数和实测晶格常数之间的差的绝对值表现的复合程度高，表示许多微粒为复合金属微粒，并且一个个复合金属微粒中，Pd和Rh固溶了的的部分的比例高，Pd和Rh分别单独存在的部分的比例低。另一方面，该复合程度低，表示少数微粒为复合金属微粒、或复合金属微粒本身实质上没有形成。另外，该复合程度低，并且形成少数复合金属微粒的情况下，在这些复合金属微粒中，Pd和Rh固溶部分的比例低，Pd和Rh分别单独存在的部分的比例高。

[0095] 具有预定的平均比例的复合金属微粒的实测晶格常数的值根据有关布拉格定律和晶格常数的上述式 (II) 导出。而且，上述式 (II) 本身通过将有关布拉格定律 (1次布拉格反射： $n=1$) 的下式 (V) 的“d”代入有关晶格常数的下式 (VI) 的“d”由此导出。再者，下式 (V) 和 (VI) 中的“d”是指面间距，关于这些式中的其他常数和变量的意思，请参照上述式 (II)。

$$[0096] \quad 2d \times \sin\theta = n \times \lambda \quad (V)$$

$$[0097] \quad d = C / (h^2 + k^2 + l^2)^{1/2} \quad (VI)$$

[0098] 再者，在上述衍射面的衍射峰位置不特别限定，可以在 40° 以上且 42° 以下的衍射角 2θ 的范围找到。

[0099] 再者，可以采用催化剂领域一般的测定方法来确定构成排气净化催化剂的材料和元素以及其量和组成比等。

[0100] 复合金属微粒的粒径过大的情况下，比表面积变小，Pd的活性点数变少，由此排气净化催化剂可能无法显示足够的排气净化能力。

[0101] 另外，复合金属微粒的粒径过小的情况下，排气净化催化剂可能失活。

[0102] 因此，多个复合金属微粒的平均粒径可以是超过0nm、为1nm以上或为2nm以上的平均粒径，和/或可以是50nm以下、10nm以下、7nm以下、5nm以下或3nm以下的平均粒径。

[0103] 通过使用具有这样粒径的复合金属微粒作为催化剂成分，能够提高其催化剂能力。

[0104] 再者，在本发明中“平均粒径”只要不特别说明，就是根据X射线衍射 (XRD) 分析的结果，使用下述的谢乐 (Scherrer) 公式 (VII) 算出的值：

$$[0105] \quad \tau = K \times \lambda / (\beta \times \cos\theta) \quad (VII)$$

[0106] [式中，

[0107] 形状因子：K

[0108] X射线波长： λ

[0109] 峰全半值宽： β

[0110] 布拉格 (Bragg) 角： θ

[0111] 微粒的粒径： τ]

[0112] <载体粒子>

[0113] 载体粒子承载有复合金属微粒。

[0114] 作为承载有复合金属微粒的载体粒子的例子不特别限定,可以使用在排气净化催化剂的技术领域一般作为载体粒子使用的任意金属氧化物。

[0115] 作为这样的载体粒子的例子,可以举出二氧化硅(SiO_2)、氧化镁(MgO)、二氧化锆(ZrO_2)、二氧化铈(CeO_2)、氧化铝(Al_2O_3)、二氧化钛(TiO_2)和它们的固溶体、以及它们的组合等。另外,作为它们的组合的例子,可以举出 ZrO_2 - CeO_2 复合氧化物载体。

[0116] 酸性载体例如二氧化硅,与还原 NO_x 的催化剂金属的相容性好。碱性载体例如氧化镁,与吸藏 NO_x 的K、Ba的相容性好。二氧化锆在其他载体粒子发生烧结那样的高温下,抑制该其他载体粒子的烧结,并且通过与作为催化剂金属的Rh组合,发生水蒸气改性反应生成 H_2 ,能够效率良好地进行 NO_x 的还原。二氧化铈具有在稀气氛下吸藏氧,并在浓气氛下放出氧的OSC(Oxygen Storage Capacity)特性,因此,能够将其在三元催化剂等中很好地使用。酸碱两性载体例如氧化铝具有高比表面积,因此能够将其用于效率良好地进行 NO_x 的吸藏和还原。二氧化钛能够发挥抑制催化剂金属的硫中毒的效果。

[0117] 可理解,根据上述载体粒子的特性、选出的载体粒子的种类、组成、组合及其比率和/或量,存在提高本发明的排气净化催化剂的排气净化能力的可能性。

[0118] 载体粒子承载的复合金属微粒的承载量不特别限定,例如相对于100质量份载体粒子,一般可以为0.01质量份以上、0.10质量份以上或1.00质量份以上的承载量,和/或可以为5.00质量份以下、3.00质量份以下或1.00质量份以下即可。

[0119] 本发明的排气净化催化剂的记载与下述的排气净化催化剂的制造方法的记载、排气净化系统的记载和排气净化方法可以彼此关联地参照。

[0120] 《排气净化催化剂的制造方法》

[0121] 制造排气净化催化剂的方法只要能够制造含有Pd和Rh的复合金属微粒就不特别限定。该方法的例子可以是共沉淀法、反胶束法或柠檬酸络合物法。

[0122] 例示作为制造排气净化催化剂的方法的一实施方式的共沉淀法。共沉淀法包括将含有Pd离子、Rh离子和pH调整剂的溶液搅拌混合,由此调制混合溶液的步骤。另外,该方法任意可选地包括向该混合溶液中添加载体粒子并混合,由此调制催化剂前驱体浆液的步骤。而且,该方法任意可选地包括对催化剂前驱体浆液干燥和/或烧成,由此调制排气净化催化剂的步骤。

[0123] 一般地,已知纳米尺寸的金属微粒由于量子尺寸效应而采取与超过宏观尺寸的金属微粒不同的电子能量结构,显示依赖于粒子尺寸的电学和光学特性。而且,比表面积非常大的纳米尺寸的金属微粒一般具有高的催化剂活性。

[0124] 作为这样的纳米尺寸的金属微粒的制作方法例子,一般公知的是使用包含各金属元素的盐的混合溶液,使载体粒子承载复合金属微粒的所谓共浸渗法。

[0125] 但是,这样以往的共浸渗法中,在Pd和Rh的特定组合中,形成许多使这些金属元素以纳米水平共存的复合金属微粒实质上无法实现。

[0126] 并不意图受理论约束,但认为这是由于以往的共浸渗法中,由于溶液中的离子彼此互相排斥等原因,Pd和Rh彼此不会复合化,Pd微粒和Rh微粒分别析出的缘故。

[0127] 与此相对地,制造排气净化催化剂的方法中,在复合金属微粒中Pd和Rh被复合化。不意图受任何理论约束,但认为这是由于相对于实测的Rh的氧化还原电位Rh形成氢氧化物

的pH、和相对于实测的Pd的氧化还原电位Pd形成氢氧化物的pH成为接近的值,由此它们容易同时析出;共沉淀法中,通过pH调整剂而形成含有Pd和Rh的复合氢氧化物,这些金属元素彼此接近;和/或共沉淀法中,复合氢氧化物彼此通过分散介质而没有凝聚地维持适度尺寸进行分散。再者,分散介质是任意可选的成分,pH调整剂也可以具有作为分散介质的作用。

[0128] 作为将含有Pd离子、Rh离子和pH调整剂的溶液进行混合的时间不特别限定,但可以可以为0.5小时以上和3小时以上的时间、和/或可以为6小时以下和24小时以下的时间。可以任意可选地将该溶液一边加热一边混合。

[0129] 溶液的pH值优选为碱性。溶液的pH值可以为9~12的范围或10~11的范围。

[0130] 将催化剂前驱体浆液干燥的温度、时间和气氛不特别限定,可以为例如80℃~200℃的范围、1小时~24小时的范围和大气气氛。将催化剂前驱体浆液烧成的温度、时间和气氛不特别限定,可以为400℃~1000℃的范围、2小时~4小时的范围和大气气氛。

[0131] 图1是表示排气净化催化剂的制造方法的一实施方式的概略图。图1中,混合Rh离子1、Pd离子2和兼具分散剂作用的pH调整剂3,生成复合氢氧化物4,对其进行干燥和/或烧成,由此生成被载体粒子5所搭载的复合金属微粒6。再者,载体5可以在调制排气净化催化剂的任意工序中添加。

[0132] <Pd离子和Rh离子>

[0133] Pd离子和Rh离子在含有pH调整剂的溶液中含有。

[0134] 作为Pd离子的原料的例子不特别限定,可以举出Pd的无机盐,例如硝酸盐、磷酸盐和硫酸盐等;Pd的有机酸盐,例如草酸盐和乙酸盐等;Pd的卤化物,例如氟化物、氯化物、溴化物和碘化物等;以及它们的组合。

[0135] 关于Rh离子的原料,可以参照上述Pd离子的原料的记载。

[0136] Pd离子和Rh离子的浓度不特别限定。作为Pd离子和Rh离子的浓度,优选它们的总离子浓度处于0.01M~0.20M的范围。

[0137] 作为Pd离子和Rh离子的摩尔比的例子不特别限定,可以与目标的复合金属微粒中的Pd和Rh的摩尔比相关,可以举出例如1:99~5:95的摩尔比和2:98~4:96的摩尔比。

[0138] Pd离子和Rh离子的摩尔比可以与上述本发明的排气净化催化剂的复合金属微粒的Rh的原子总数相对于Pd和Rh的原子总数的平均比例相关。在该情况下,它们的摩尔比可以考虑它们的离子的还原尺度,例如氧化还原电位、各元素的固溶的难易性进行确定。

[0139] <pH调整剂>

[0140] 作为pH调整剂的例子不特别限定,可以采用公知的pH调整剂。pH调整剂可以是例如氢氧化四甲铵(TMAH)。另外,pH调整剂可以具有作为抑制氢氧化物凝聚的分散介质的作用。

[0141] <溶剂>

[0142] 溶剂在含有Pd离子、Rh离子和pH调整剂的溶液中任意可选地包含。溶剂的例子不特别限定。溶剂的例子可以是极性溶剂,例如水和醇。

[0143] <其他>

[0144] 排气净化催化剂的制造方法的记载与上述本发明的排气净化催化剂、下述的排气净化系统、排气净化方法的记载和排气净化催化剂装置的制造方法可以彼此关联地参照。

[0145] 接着,对采用了本发明的排气净化催化剂的排气净化系统进行说明。

[0146] 《排气净化系统》

[0147] 以下记载本发明的排气净化系统的实施方式。下述的实施方式是例示,本发明的排气净化系统不限于于此。

[0148] <第一实施方式>

[0149] 本发明的排气净化系统的第一实施方式,包括:排出排气的内燃机;对上述排气进行处理的第一排气净化催化剂装置;以及对上述第一排气净化催化剂装置中处理过的上述排气进行进一步处理的第二排气净化催化剂装置。另外,该排气净化系统中,其特征在于,上述第一排气净化催化剂装置具有:基材;配置在上述基材上的下层催化剂层;以及配置在上述下层催化剂层上的上层催化剂层,上述上层催化剂层具有面向上述排气的流路的表面,上述上层催化剂层包含相对于1L体积的上述基材为0.1g以上且1.1g以下的上述Pd-Rh复合金属微粒,并且在上述下层催化剂层和上述上层催化剂层中,上述Pd-Rh复合金属微粒的浓度最高的位置是上述上层催化剂层的上述表面。

[0150] 排气净化催化剂装置的催化剂层的表面、即面向排气流路的表面与高温且未净化的排气最先接触,因此暴露在严酷的环境下。该严酷的环境中,典型地,催化剂层所含的催化剂金属容易晶粒生长,其催化剂活性容易下降。

[0151] 另一方面,本发明的排气净化催化剂的Pd-Rh复合金属微粒难以晶粒生长,在高温条件下也显示高的催化剂活性。因此,为了在实现扩散受控那样的高温条件下净化排气,本发明的排气净化催化剂优选在与排气的接触频率最高的上层催化剂层的表面以高浓度存在。因此,根据本发明的排气净化系统的第一实施方式,在高温条件下,能够实现比以往高的排气净化能力。

[0152] 在此对扩散受控进行说明。一般而言,催化剂反应的速度用反应基质到达催化剂的速度(扩散速度)和催化剂对反应基质的化学反应进行催化的速度(反应速度)来衡量,在此的扩散受控,是指在上述反应速度充分快的条件(例如高温条件)下,上述扩散速度实质上相当于催化剂反应速度的状态。

[0153] 第一实施方式中,第一排气净化装置的上层催化剂层表面的复合金属微粒的量相对于1L体积的基材为0.1g以上、0.2g以上、0.3g以上或0.4g以上,和/或为1.1g以下、1.0g以下、0.9g以下或0.8g以下。

[0154] Pd-Rh复合金属微粒的量多的情况下,排气净化能力提高。另外,该量少的情况下,Pd-Rh复合金属微粒的催化剂活性的高度与以往的Pd金属微粒相比表现得显著。

[0155] 具体而言,Pd金属微粒和Pd-Rh复合金属微粒的任一个,都是其量越多就显示越高的催化剂活性,因此在它们的量为过量的情况下,这些Pd金属微粒和Pd-Rh复合金属微粒的催化剂活性的差异实质上消失。相对地,Pd金属微粒的量少的情况下,其催化剂活性容易下降,而Pd-Rh复合金属微粒的量少的情况下,其催化剂活性难以下降,结果,Pd金属微粒和Pd-Rh复合金属微粒的量越少,它们之间的催化剂活性的差异就变得越大。

[0156] 再者,可以将催化剂金属担载于上层催化剂层表面的状态用上层担载率来定义。上层担载率,是采用电子探针显微分析(EPMA)拍摄上层催化剂层的截面,由该EPMA像检测出的Pd分布的部分的上层催化剂层中的厚度,即从上层催化剂层的表面沿着层的厚度方向分布着Pd的部分的长度除以上层催化剂层的层厚由此求得的值。可以将其用下式表示:

[0157] 上层担载率(%) = $100 \times$ 从上层催化剂层的表面沿着层的厚度方向分布着Pd的部

分的长度/上层催化剂层的层厚。

[0158] 因此,在本发明中,催化剂金属“承载于上层催化剂层表面”,可以通过上述上层担载率为40%以下、38%以下、36%以下、35%以下、34%以下、32%以下、30%以下、28%以下、26%以下、25%以下、23%以下、21%以下或20%以下来定义,和/或通过上述上层担载率超过0%、为1%以上、3%以上、5%以上、7%以上、9%以上、10%以上、13%以上、15%以上、17%以上或19%以上来定义。

[0159] 上层担载率小的情况下,在成为扩散受控的高温条件下,排气净化能力容易提高。

[0160] <第二实施方式>

[0161] 本发明的排气净化系统的第二实施方式中,其构成除了第一排气净化催化剂装置以外与第一实施方式相同。具体而言,该第二实施方式中,其特征在于,上述第一排气净化催化剂装置具有:基材;配置在上述基材上的下层催化剂层;以及配置在上述下层催化剂层上的上层催化剂层,所述上层催化剂层具有面向上述排气的流路的表面,上述上层催化剂层包含相对于1L体积的上述基材为0.1g以上且1.2g以下的上述Pd-Rh复合金属微粒,并且上述上层催化剂层中,厚度方向上上述Pd-Rh复合金属微粒的浓度大致均匀。

[0162] 在与实现扩散受控那样的高温条件相比低的温度下,典型地,在排气净化催化剂装置的催化剂层的表面或深度浅的位置无法净化的排气向该催化剂层内扩散。因此,为了在低温条件下净化排气,上述的Pd-Rh复合金属微粒优选在该上层催化剂层大致均匀地分散。即,根据本发明的排气净化系统的第二实施方式,在低温条件下,能够实现比以往高的排气净化能力。

[0163] 第二实施方式中,第一排气净化装置的上层催化剂层所含的复合金属微粒的量,相对于1L体积的基材为0.1g以上、0.2g以上、0.3g以上或0.4g以上,并且/或在1.2g以下、1.1g以下、1.0g以下、0.9g以下或0.8g以下。关于量的多少的理论请参照第一实施方式的记载。

[0164] <第三实施方式>

[0165] 本发明的排气净化系统的第三实施方式中,其构成除了第一排气净化催化剂装置以外,与第一实施方式相同。具体而言,该第三实施方式中,其特征在于,上述第一排气净化催化剂装置具有:基材;配置在上述基材上的下层催化剂层;以及配置在上述下层催化剂层上的上层催化剂层,所述上层催化剂层具有面向上述排气的流路的表面,上述下层催化剂层包含相对于1L体积的上述基材为75g以下的担载有上述Pd-Rh复合金属微粒的二氧化铈系载体粒子,上述下层催化剂层中,厚度方向上上述Pd-Rh复合金属微粒的浓度大致均匀。

[0166] 以往,要求排气净化催化剂装置的低体格化、即小型化。但是,由于排出的排气量没有变化,因此小型化了的排气净化催化剂装置中,要求与标准尺寸的排气净化催化剂装置实质同等或更高的排气净化能力。

[0167] 为了应对该要求,即使在将构成排气净化催化剂装置的基材小型化的情况下,典型地也需要搭载与以往同等量的催化剂成分。另一方面,在基材所搭载的催化剂成分的量越多,一般而言排气通过的基材的流路就越窄,发生压力损失的可能性高。

[0168] 本发明人发现,通过提高该催化剂成分的催化剂活性而降低其量,能够解决该课题。具体而言,本发明人发现,担载有作为催化剂成分的Pd-Rh复合金属微粒的二氧化铈系载体粒子,与担载有以往的催化剂金属的二氧化铈系载体粒子相比显示高的OSC。

[0169] 不意图受限于任何理论,但认为显示高的OSC的理由是由于具有烧结抑制效果的Pd-Rh复合金属微粒中的Pd的活性点数比Pd金属微粒的活性点数多,并且,在Pd金属微粒与二氧化铈之间的界面部分具有氧吸藏的活性点,Pd-Rh复合金属微粒中的Pd与二氧化铈之间的界面部分的氧吸藏的活性点数比Pd金属微粒与二氧化铈之间的界面部分的氧吸藏的活性点数多的缘故。

[0170] 第三实施方式中,第一排气净化装置的下层催化剂层所含的、搭载有本发明的排气净化催化剂的二氧化铈系载体粒子的量,相对于1L体积基材超过0.0g、为5.0g以上、10.0g以上、15.0g以上、20.0g以上或25.0g以上,并且/或为75.0g以下、73.0g以下、70.0g以下、65.0g以下、60g以下或55.0g以下。

[0171] 本发明的搭载有排气净化催化剂的二氧化铈系载体粒子的量多的情况下,能够使氧存储量和/或NO_x吸附能力增加。另外,该量少的情况下,能够显示与搭载有以往的催化剂金属的二氧化铈系载体粒子相比提高了的氧存储能力。

[0172] 另外,本发明的排气净化系统的第三实施方式中,基材具有排气进入的入口部分即上游端和排气退出的出口部分即下游端,下层催化剂层从基材的上游端起以基材总长的80%以下、75%以下、70%以下、65%以下或60%以下、和/或10%以上、15%以上、20%以上、25%以上、30%以上、35%以上、40%以上、45%以上或50%以上的长度向下游端形成。

[0173] 如上所述,搭载于基材的催化剂成分的量越多,一般而言,排气通过的基材的流通路就变得越窄,发生压力损失的可能性高。对此,本发明人进一步发现,通过对形成含有该催化剂成分的催化剂层的位置进行变更,能够不用变更催化剂成分的量就提高催化剂成分的氧存储量。具体而言,如上所述,通过将下层催化剂层从基材的上游端起以基材总长的80%以下的长度向下游端形成,由此能够提高催化剂成分的氧存储量。

[0174] 不意图受限于任何理论,但认为基材的上游端侧与其下游端侧相比容易发生催化剂反应,由此可实现该催化剂成分的氧存储量的提高。

[0175] 图8是本发明的排气净化系统的概略图。该图8的排气净化系统中,按顺序排列有排出排气410的内燃机100;对排气410进行处理的第一排气净化催化剂装置200;对处理过的该排气420进行进一步处理,并将其作为进一步处理过的排气430排出的第二排气净化催化剂装置300。

[0176] 图9是本发明的排气净化系统的第一排气净化催化剂装置的概略图。该图9的第一排气净化催化剂装置200中,包含基材210、下层催化剂层220和上层催化剂层230,排气400在该上层催化剂层230的上方通过。

[0177] 以下,对排气净化系统的结构详细说明。

[0178] <内燃机>

[0179] 通过内燃机燃烧而排出排气。内燃机的例子不特别限定,可以举出汽油发动机、柴油发动机和稀薄燃烧发动机。

[0180] <第一排气净化催化剂装置>

[0181] 第一排气净化催化剂装置也被称为启动转换(SC)型催化剂装置,对从内燃机排出的排气进行净化。第一排气净化催化剂装置具有:基材;配置在上述基材上的下层催化剂层;和配置在上述下层催化剂层上的上层催化剂层,所述上层催化剂层具有面向上述排气的流路的表面。

[0182] (基材)

[0183] 基材具有使排气通过的气体流路(也称作孔)。该基材的结构可以是例如蜂窝结构、泡沫结构或板结构。基材材质的例子不特别限定,可以是堇青石、SiC等的陶瓷制的材质、金属制的材质等。

[0184] (下层催化剂层)

[0185] 在第一~第三实施方式中,下层催化剂层的催化剂成分不特别限定,可以包含催化剂金属、载体粒子、烧结抑制剂和粘合剂。在第三实施方式中,下层催化剂层的催化剂成分除了上述的催化剂成分以外,还包含二氧化铈系载体粒子,在该二氧化铈系载体粒子担载有本发明的排气净化催化剂的Pd-Rh复合金属微粒。

[0186] 作为催化剂金属的例子,可以举出铂族系金属,例如Pt、Pd、Rh和它们的组合、以及它们的固溶体。当然,催化剂金属也可以包含本发明的排气净化催化剂所含的Pd-Rh复合金属微粒。

[0187] 作为载体粒子的例子,请参照上述本发明的排气净化催化剂的“载体粒子”的项目。

[0188] 二氧化铈系载体粒子的例子不特别限定,可以是含有单独的二氧化铈、或含有二氧化铈和一种或多种其他氧化物的复合氧化物的载体粒子。“复合氧化物”是指至少2种金属氧化物至少部分地固溶的材料。因此,例如,含有二氧化铈和二氧化锆的复合氧化物,是指二氧化铈和二氧化锆至少部分地固溶,尤其是二氧化铈和二氧化锆至少部分地共同形成单一晶体结构的氧化物。例如,“含有二氧化铈和二氧化锆的复合氧化物”,不仅具有二氧化铈和二氧化锆固溶了的部分,还可以具有二氧化铈和二氧化锆分别单独存在的部分。

[0189] 二氧化铈系载体粒子的具体例不特别限定,可以是二氧化铈(CeO_2)-二氧化锆(ZrO_2)复合氧化物或氧化铝(Al_2O_3)-二氧化铈-二氧化锆复合氧化物。另外,这些复合氧化物中可以添加稀土元素,例如钇(Y)、镧(La)、钕(Nd)和/或镨(Pr),另外,这些元素可以采取其氧化物的形态。

[0190] 担载有二氧化铈系载体粒子的本发明的排气净化催化剂的Pd-Rh复合金属微粒的量,基于100质量份二氧化铈系载体粒子,可以为0.01质量份以上、0.10质量份以上、0.20质量份以上、0.30质量份以上、0.50质量份以上、0.70质量份以上或1.00质量份以上、和/或5.00质量份以下、3.00质量份以下或1.00质量份以下。

[0191] 烧结抑制剂能够抑制载体粒子彼此的烧结、催化剂金属彼此的烧结和催化剂金属对于载体的埋没。

[0192] 粘合剂的例子不特别限定,可以为氧化铝粘合剂。

[0193] (上层催化剂层)

[0194] 在第一~第三实施方式中,上层催化剂层的催化剂成分不特别限定,可以包含催化剂金属、载体粒子、烧结抑制剂和粘合剂。在第二实施方式中,上层催化剂层的催化剂成分除了上述催化剂成分以外,还包含本发明的排气净化催化剂的Pd-Rh复合金属微粒。

[0195] 关于催化剂金属、载体粒子、烧结抑制剂和粘合剂,请参照上述的关于下层催化剂层的记载,另外,关于Pd-Rh复合金属微粒,请参照上述的关于本发明的排气净化催化剂的记载。

[0196] <第二排气净化催化剂装置>

[0197] 第二排气净化催化剂装置对第一排气净化催化剂装置中净化过的排气进行进一步处理。第二排气净化催化剂装置也被称为底置(UF)型催化剂装置,可以是例如三元(TW)催化剂装置、NO_x吸藏还原(NSR)型催化剂装置或选择催化剂还原(SCR)型催化剂装置。

[0198] 《第一排气净化催化剂装置的制造方法》

[0199] 制造第一排气净化催化剂装置的方法至少包括下述工序:

[0200] 对基材涂布下层催化剂层用浆液,形成下层催化剂层用浆液层,将上述下层催化剂层用浆液层干燥和烧成,形成下层催化剂层的工序;和

[0201] 对在上述基材的表面上形成的上述下层催化剂层进一步涂布上层催化剂层用浆液,形成上层催化剂层用浆液层,将上述上层催化剂层用浆液层干燥和烧成,形成上层催化剂层的工序。

[0202] <第一排气净化催化剂装置的制造方法:第一实施方式>

[0203] 上述的制造关于第一实施方式的第一排气净化催化剂装置的方法,除了上述共通工序以外,还包括下述工序和特征:

[0204] 在上述上层催化剂层的表面浸渗担载包含Pd离子和Rh离子的溶液,对上述上层催化剂层进行干燥和烧成的工序,

[0205] 上述溶液的Rh离子的总摩尔相对于Pd离子和Rh离子的总摩尔的比例为0.5以上且6.5以下,和

[0206] 上述溶液中的Pd离子和Rh离子的量,成为相对于1L体积上述基材为0.1g以上、0.2g以上、0.3g以上或0.4g以上,并且/或为1.1g以下、1.0g以下、0.9g以下或0.8g以下的量。

[0207] 通过采用该方法,能够制造上述排气净化系统的第一实施方式中的第一排气净化催化剂装置。

[0208] 另外,上述的上层担载率可以根据上述的包含Pd离子和Rh离子的溶液的pH值而变动。pH值的调整对于参照了本说明书的本领域技术人员来说是容易的。

[0209] <第一排气净化催化剂装置的制造方法:第二实施方式>

[0210] 上述的关于第二实施方式的制造第一排气净化催化剂装置的方法,除了上述共通工序以外,还包含下述特征:

[0211] 上述上层催化剂层用浆液包含担载有上述Pd-Rh复合金属微粒的载体粒子,

[0212] 上述载体粒子所担载的上述Pd-Rh复合金属微粒的量,成为相对于1L体积上述基材为0.1g以上、0.2g以上、0.3g以上或0.4g以上,并且/或为1.2g以下、1.1g以下、1.0g以下、0.9g以下或0.8g以下的量。

[0213] 通过采用该方法,可以制造上述的排气净化系统的第二实施方式中的第一排气净化催化剂装置。

[0214] <第一排气净化催化剂装置的制造方法:第三实施方式>

[0215] 上述的关于第二实施方式的制造第一排气净化催化剂装置的方法,除了上述共通工序以外,还包含下述特征:

[0216] 上述下层催化剂层用浆液包含担载有上述Pd-Rh复合金属微粒的载体粒子,

[0217] 担载有上述Pd-Rh复合金属微粒的载体粒子的量,成为相对于1L体积上述基材超过0.0g、为5.0g以上、10.0g以上、15.0g以上、20.0g以上或25.0g以上,并且/或为75.0g以

下、73.0g以下、70.0g以下、65.0g以下、60g以下或55.0g以下的量。

[0218] 通过采用该方法,能够制造上述的排气净化系统的第三实施方式中的第一排气净化催化剂装置。

[0219] <形成下层催化剂层的工序>

[0220] (下层催化剂层浆液的调制和涂敷)

[0221] 形成下层催化剂层的工序可以包括调制下层催化剂层浆液的操作。

[0222] 下层催化剂层浆液在上述的本发明的排气净化催化剂装置的下层催化剂层所含的材料以外,可以包含溶剂和粘合剂。

[0223] 溶剂的例子不特别限定,可以为例如水、离子交换水。另外,粘合剂的例子不特别限定,可以为氧化铝粘合剂。

[0224] 涂敷下层催化剂层浆液的方法的例子不特别限定,可以为洗涂法。

[0225] (下层催化剂层浆液层的干燥等)

[0226] 将下层催化剂层浆液层干燥的温度、时间和气氛不特别限定。干燥的温度可以为例如70℃以上、75℃以上、80℃以上或90℃以上,且可以为150℃以下、140℃以下、130℃以下或120℃以下。干燥的时间可以为例如1小时以上、2小时以上、3小时以上或4小时以上,且可以为12小时以下、10小时以下、8小时以下或6小时以下。干燥的气氛可以为例如大气气氛。

[0227] 将下层催化剂层浆液层烧成的温度、时间和气氛不特别限定。烧成的温度可以为例如300℃以上、400℃以上或500℃以上,且可以为1000℃以下、900℃以下、800℃以下或700℃以下。烧成的时间可以为例如1小时以上、2小时以上、3小时以上或4小时以上,且可以为12小时以下、10小时以下、8小时以下或6小时以下。烧成的气氛可以为例如大气气氛。

[0228] <形成上层催化剂层的工序>

[0229] (上层催化剂层浆液的调制和涂敷以及该层的干燥等)

[0230] 形成上层催化剂层的工序中,可以包括调制上层催化剂层浆液的操作。

[0231] 关于上层催化剂层浆液的调制和涂敷以及该层的干燥等,可以参照上述的下层催化剂层浆液的调制和涂敷以及该层的干燥等的记载。

[0232] <在上层催化剂层的表面担载Pd-Rh复合金属微粒的工序>

[0233] 在上层催化剂层的表面担载Pd-Rh复合金属微粒的工序中,可以包括调制包含Pd离子和Rh离子的溶液的操作。另外,包含Pd离子和Rh离子的溶液的调制方法请参照上述的“排气净化催化剂的制造方法”的项目。

[0234] 在上层催化剂层的表面涂敷该溶液并干燥和烧成。对于干燥和烧成的条件,可以采用将下层催化剂层浆液层干燥和烧成的条件。

[0235] 《排气净化方法》

[0236] 净化排气的本发明的方法在理论值气氛下,使上述本发明的排气净化催化剂接触含有HC、CO和NO_x的排气,由此将HC和CO氧化,并且将NO_x还原从而净化。

[0237] 优选将本发明的方法应用于在理论值气氛工作的内燃机。理论值气氛中,作为还原剂的HC和CO以及作为氧化剂的NO_x按理论当量比反应,可以将它们转化为H₂O、CO₂和N₂。

[0238] 使本发明的排气净化催化剂在理论值气氛下接触排气的方法可以是任意可选的方法。

[0239] 关于净化排气的本发明的方法,可以参照上述的本发明的排气净化催化剂的记载和上述的排气净化催化剂的制造方法的记载。

[0240] 参照以下所示的实施例更详细地说明本发明,但本发明的范围当然不被这些实施例所限定。

[0241] 实施例

[0242] 《实施例3:共沉淀法》

[0243] <混合溶液调制工序>

[0244] 将31.25g硝酸钯溶液(换算为Pd的质量为5g,CATALER株式会社)投入烧杯。再将9.28g硝酸铑溶液(换算为Rh的质量为0.26g,CATALER株式会社)投入该烧杯。将混合调制了这2种硝酸金属溶液而得到的混合溶液进一步搅拌1小时以上。接着,以该混合溶液的pH值为10以上的方式,向该混合溶液添加15质量%的TMAH溶液(和光纯药工业株式会社)。然后,以合计金属浓度为3质量%的方式,用纯水调整混合溶液的浓度。

[0245] 再者,5g的Pd相当于0.0470摩尔,并且0.26g的Rh相当于0.0025摩尔。即,上述混合溶液中的Pd和Rh的摩尔比相当于95:5。

[0246] <催化剂前驱体浆液调制工序>

[0247] 量取上述混合溶液的5.7质量%(0.3g/5.26g)。换句话说,以Pd和Rh的合计金属质量成为0.3g的方式,量取混合溶液的一部分。而且,向该量取出的混合溶液,添加作为载体粒子的 ZrO_2-CeO_2 复合氧化物载体30g并混合30分钟,由此调制出催化剂前驱体浆液。再者,该复合氧化物载体中的 ZrO_2 与 CeO_2 之间的比为70:30。

[0248] <排气净化催化剂调制工序>

[0249] 在100℃用1夜干燥上述催化剂前驱体浆液从而生成固体物。用研钵粉碎该固体物并在500℃烧成3小时,由此得到了烧成物。

[0250] 用1吨/cm²压制该烧成物从而形成固体物,将该固体物放入筛之中,并且用研钵敲打从而得到具有粒径为1.0mm~1.7mm的颗粒状的实施例3的排气净化催化剂。

[0251] 《比较例1、实施例1和2以及参考例:共沉淀法》

[0252] 在混合溶液调制工序中,以混合溶液中的Pd和Rh的摩尔比变为100:0、99:1、97:3和93:7的方式调制混合溶液,除此以外与实施例3同样地分别得到比较例1、实施例1和2以及参考例的排气净化催化剂。

[0253] 《比较例2:共浸渗法》

[0254] 在混合溶液调制工序中,没有使用TMAH溶液,除此以外与实施例3同样地得到比较例2的排气净化催化剂。

[0255] 关于上述各例的排气净化催化剂,其制法以及其中所含有的Pd和Rh的摩尔比(也称作“Pd:Rh(摩尔比)”)示于下述表1。

[0256] [表1]

[0257] 表1

[0258]

	制法	Pd:Rh(摩尔比)
比较例1	共沉淀法	100:0
实施例1	共沉淀法	99:1
实施例2	共沉淀法	97:3

实施例3	共沉淀法	95:5
考考例	共沉淀法	93:7
比较例2	共浸渗法	95:5

[0259] 《评价1》

[0260] 关于实施例1~3、比较例1和2以及参考例的排气净化催化剂,实施热耐久试验,并且进行XRD分析,进行了X射线衍射图案的评价、复合程度的评价和平均粒径的评价、以及排气净化能力的评价。

[0261] <热耐久试验>

[0262] 将上述各例的排气净化催化剂各制取4g,作为试料使用。热耐久试验的工序如下述(1)~(5)所述:

[0263] (1) 在气体流速为10L/分钟的 N_2 气氛中放置试料,在常温~1050°C加热试料;

[0264] (2) 将气氛变更为混合气体R,以10L/分钟的流速将该混合气体R在试料中暴露2分钟;

[0265] (3) 将气氛变更为混合气体L,以10L/分钟的流速将该混合气体L在试料中暴露2分钟;

[0266] (4) 然后,交替反复进行(2)和(3)的工序,(2)和(3)的工序的次数总计变为151次。即,按合计时间计进行302分钟的(2)和(3)的工序。该操作在(2)的工序结束;

[0267] (5) 然后,切换为 N_2 气氛,将试料的温度从1050°C冷却到常温。

[0268] 再者,构成混合气体R(浓)的成分为 $CO:1\%$ 、 $H_2O:3\%$ 和余量的 N_2 ,构成混合气体L(稀)的成分为 $O_2:5\%$ 、 $H_2O:3\%$ 和余量的 N_2 。关于热耐久试验,在图2示出时间t和温度°C的关系。

[0269] <X射线衍射图案的评价>

[0270] 采用X射线衍射(XRD)法测定了上述各例的排气净化催化剂。用X射线衍射装置(理学株式会社,型号:RINT2000)进行了该测定。将结果示于图3。

[0271] 再者,XRD分析的测定条件如下所述。

[0272] 测定模式是FT(Fixed Time)模式,X射线源是 $CuK\alpha(\lambda: 1.5403\text{\AA})$;步长是0.01度;计数时间是3.0秒;发散狭缝(DS)是2/3度;散射狭缝(SS)是2/3度;光接受狭缝(RS)是0.5mm;管电压是50kV;并且管电流是300mA。

[0273] 图3是表示实施例1~3、比较例1和2、以及参考例的排气净化催化剂的X射线衍射图案的图。图3中,在将Pd(111)单晶的晶格面设为衍射面的情况下,记载了表示该衍射面的峰位置的纵线。仅含有Pd微粒的比较例1的峰位置等于该衍射面的峰位置。可知与比较例1的峰位置相比,实施例1~3、比较例2以及参考例的峰位置向高角度侧移动。这显示出这些例子的排气净化催化剂中含有Pd和Rh。这些实施例1~3、比较例2以及参考例的排气净化催化剂的复合程度不仅考虑峰位置,也考虑组成比进行判断。

[0274] <复合程度的评价>

[0275] 根据Pd(111)单晶的晶格常数 3.890105\AA 和Rh(111)单晶的晶格常数 3.804646\AA 、以及Pd和Rh的平均比例(A)的关系,基于维加德定律导出下式(I)。而且,对该式(I)的A导入关于实施例1~3、比较例1和2以及参考例的Rh的原子总数相对于Pd和Rh的

原子总数的平均比例,由此算出各例的理论晶格常数 $B(\text{Å})$ 。

$$[0276] \quad B = -8.5459 \times 10^{-2} \times A + 3.890105 \quad (\text{I})$$

[0277] [式中,A是上述平均比例A]。

[0278] 另外,根据上述的XRD的分析,算出实施例1~3、比较例1和2、以及参考例的排气净化催化剂的实测晶格常数。具体而言,将X射线波长(1.5403Å)、Pd的密勒指数(111)和以具有该密勒指数的晶格面为衍射面的情况下的峰位置(2θ)的半值代入下式(II),由此算出实测晶格常数 $C(\text{Å})$ 。

$$[0279] \quad C = \lambda \times (h^2 + k^2 + l^2)^{1/2} / (2 \sin \theta) \quad (\text{II})$$

[0280] [式中,

[0281] λ是上述X射线波长,

[0282] h、k和l是上述密勒指数,

[0283] θ是上述衍射角2θ的一半]。

[0284] 关于上述各例的排气净化催化剂,将其制法、其中所含有的Pd和Rh的摩尔比(也称作“Pd:Rh(摩尔比)”)、Rh/(Pd+Rh)(原子%)、峰位置2θ、2θ的半值、理论晶格常数 $B(\text{Å})$ 、实测晶格常数 $C(\text{Å})$ 以及差的绝对值(|B-C|)示于下述表2。另外,关于各例的排气净化催化剂,将Rh/(Pd+Rh)(原子%)和晶格常数的关系示于图4。

[0285] [表2]

[0286] 表2

	比较例1	实施例1	实施例2	实施例3	参考例	比较例2
制法	共沉淀法	共沉淀法	共沉淀法	共沉淀法	共沉淀法	共浸渗法
Pd:Rh(摩尔比)	100:0	99:1	97:3	95:5	93:7	95:5
Rh/(Pd+Rh)(原子%)	0	1	3	5	7	5
峰位置 2θ	40.093	40.120	40.143	40.165	40.157	40.137
2θ的半值	20.0465	20.0600	20.0715	20.0825	20.0785	20.0685
理论晶格常数B(Å)	3.890105	3.889250	3.887541	3.885832	3.884123	3.885832
实测晶格常数C(Å)	3.891501	3.888989	3.886853	3.884812	3.885554	3.887410
绝对值(B-C)	1.396×10^{-3}	0.261×10^{-3}	0.688×10^{-3}	1.020×10^{-3}	1.431×10^{-3}	1.578×10^{-3}

[0287] 如上所述,理论晶格常数B与实测晶格常数C之间的差的绝对值越小,Pd和Rh彼此固溶的程度就越高。因此,由表2可知,实施例1(0.261×10^{-3})的复合程度最高,比较例2(1.578×10^{-3})的复合程度最低。即,实施例1中,许多复合金属微粒可以以高的固溶度形成。但是,比较例2中,多个微粒以Pd微粒和Rh微粒的形式分别形成的可能性高,并且即使形成复合金属微粒,在一个个复合金属微粒中,Pd和Rh固溶的部分的比例也低,Pd和Rh分别单独存在的部分的比例可以高。

[0288] 图4中的各标绘点与上述各例的排气净化催化剂对应,另外,斜线表示上述式(I)。即,标绘点越接近该斜线,表示该绘点所对应的例的微粒的复合程度越高。

[0289] <平均粒径的评价>

[0290] 另外,根据各例的排气净化催化剂的XRD分析的结果,使用谢乐(Scherrer)公式,求出热耐久试验后的微粒的粒径(nm)。谢乐公式可以用下式(VII)表示:

[0292] $\tau = K \times \lambda / (\beta \times \cos \theta)$ (VII)

[0293] [式中,

[0294] 形状因子:K

[0295] X射线波长: λ

[0296] 峰全半值宽: β

[0297] 布拉格(Bragg)角: θ

[0298] 微粒的粒径: τ 。

[0299] 关于上述各例的排气净化催化剂,将其制法、其中所含有的Pd和Rh的摩尔比(也称作“Pd:Rh(摩尔比)”)、Rh/(Pd+Rh)(原子%)、根据上述谢乐公式算出的微粒的平均粒径(nm)、理论晶格常数 $B(\text{\AA})$ 、实测晶格常数 $C(\text{\AA})$ 以及差的绝对值 $(|B-C|)$ 示于下述表3。另外,关于各例的排气净化催化剂,将Rh/(Pd+Rh)(原子%)和微粒的平均粒径(nm)的关系示于图5。

[0300] [表3]

[0301] 表3

[0302]

	比较例1	实施例1	实施例2	实施例3	参考例	比较例2
制法	共沉淀法	共沉淀法	共沉淀法	共沉淀法	共沉淀法	共浸渗法
Pd:Rh(摩尔比)	100:0	99:1	97:3	95:5	93:7	95:5
Rh/(Pd+Rh)(原子%)	0	1	3	5	7	5
理论晶格常数 B(\AA)	3.890105	3.889250	3.887541	3.885832	3.884123	3.885832
实测晶格常数 C(\AA)	3.891501	3.888989	3.886853	3.884812	3.885554	3.887410
绝对值 $(B-C)$	1.396×10^{-3}	0.261×10^{-3}	0.688×10^{-3}	1.020×10^{-3}	1.431×10^{-3}	1.578×10^{-3}
微粒的平均粒径(nm)	53.1	52.0	40.3	42.0	54.8	55.8

[0303] 由表3和图5可知,与比较例1的平均粒径相比,实施例1~3的平均粒径更小。认为这是由于实施例1~3的排气净化催化剂含有的复合金属微粒中,热稳定,并且晶粒生长比较难的Rh与晶粒生长比较容易的Pd复合化,由此抑制了复合金属微粒的晶粒生长的缘故。

[0304] 另外,由表3和图5来看,比较这些Rh/(Pd+Rh)的值为5的实施例3和比较例2的平均粒径的情况下,实施例3的平均粒径比较例2的平均粒径小。而且,关于差的绝对值 $(|B-C|)$ 的值,实施例3的值比较例2的值小。因此,基于这些事实,可理解在组成比同等的情况下,复合程度越高,平均粒径越小。

[0305] 再者,由表3可知,关于表示复合程度的差的绝对值 $(|B-C|)$,实施例1的值比实施例2的值高,另一方面关于平均粒径,实施例1的值比实施例2的值低。认为该结果不仅由复合程度的差异造成,也由Rh比例的不同造成。

[0306] 另外,由图5可理解,在实施例1的平均粒径即52.0nm以下的区域,即,在Rh/(Pd+Rh)中0.5原子%以上且6.5原子%以下的区域,抑制了晶粒生长。

[0307] <排气净化能力的评价>

[0308] 排气净化能力的评价在将实施例1~3、比较例1和2、以及参考例的排气净化催化剂暴露在试验气体中时,用FT-IR分析计测各催化剂净化了的HC和CO的量(即 H_2O 和 CO_2 的增加分量),由此进行。

[0309] 具体而言,制取3.0g排气净化催化剂并安置于流通式反应装置(flow reactor),对该催化剂以15(L/分钟)的流量暴露试验气体($SV=200,000h^{-1}$)。此时,将催化剂的温度在

100℃~500℃以20(℃/分钟)的升温速度升温并且记录HC和CO相对于催化剂温度(℃)的净化率(%).将结果示于表4和图6。

[0310] [表4]

[0311] 表4

[0312]

	比较例1	实施例1	实施例2	实施例3	参考例	比较例2
制法	共沉淀法	共沉淀法	共沉淀法	共沉淀法	共浸渗法	共浸渗法
Pd:Rh(摩尔比)	100:0	99:1	97:3	95:5	93:7	95:5
Rh/(Pd+Rh)(原子%)	0	1	3	5	7	5
绝对值(B-C)	1.396×10^{-3}	0.261×10^{-3}	0.688×10^{-3}	1.020×10^{-3}	1.431×10^{-3}	1.578×10^{-3}
微粒的平均粒径(nm)	53.1	52.0	40.3	42.0	54.8	55.8
500℃时的HC净化率(%)	89.1	90.0	92.5	93.1	90.3	89.5
500℃时的CO净化率(%)	82.1	83.6	87.6	88.7	84.1	83.5

[0313] 再者,构成试验气体的成分是CO:0.65体积%、CO₂:10.00体积%、C₃H₆:3000ppmC(1000ppm)、NO:1500ppm、O₂:0.70体积%、H₂O:3.00体积%和余量的N₂。

[0314] 图6关于实施例1~3、比较例1和2、以及参考例的排气净化催化剂,示出500℃时的HC和CO的净化率(%).由图6可知,与比较例1和2的HC的净化率相比,实施例1~3和参考例的HC净化率更高。另外,可以说关于CO的净化率也是相同的。

[0315] 此外,由图6来看,比较这些Rh/(Pd+Rh)的值为5的实施例3和比较例2的HC的净化率的情况下,实施例3的值比较例2的值高。认为这是由于实施例3的排气净化催化剂所含有的复合金属微粒的平均粒径比较例2小的缘故。另外,可以说关于CO的净化率也是相同的。再者,请注意,一般而言,微粒的粒径小的情况下,随着比表面积增加,活性点数增加,由此排气净化能力提高。

[0316] 《评价2》

[0317] 关于实施例3和比较例1的排气净化催化剂,评价了热耐久试验的524D后的粒径。具体而言,该评价对于热耐久试验前后的实施例3和比较例1的排气净化催化剂所含有的微粒,通过使用透射电子显微镜(TEM)拍摄微粒,测定该TEM像中的微粒的等效圆直径(Heywood径),由此进行。将结果示于下述的表5和图7。

[0318] [表5]

[0319] 表5

[0320]

测定点	耐久试验前		耐久试验后	
	比较例1 粒径(nm)	实施例3 粒径(nm)	比较例1 粒径(nm)	实施例3 粒径(nm)
1	2.45	2.65	149.00	103.40
2	2.70	2.30	128.85	112.35
3	3.45	3.35	119.00	25.90
4	4.20	4.35	97.85	73.45
5	2.80	2.35	68.80	88.30
6	-	-	55.70	74.10
7	-	-	95.75	88.50
8	-	-	85.80	92.70
9	-	-	54.05	99.45
10	-	-	39.15	9.65
11	-	-	26.50	38.40
12	-	-	39.20	26.90
13	-	-	14.15	15.90
14	-	-	8.45	9.45
15	-	-	17.85	13.30
16	-	-	8.65	6.65
17	-	-	24.75	7.85
18	-	-	10.20	12.50
19	-	-	10.55	17.80
20	-	-	49.50	39.20
平均	3.12	3.00	55.1875	47.7875

[0321] 图7(a)是热耐久试验后的比较例1的排气净化催化剂的透射电子显微镜(TEM)像,图7(b)是热耐久试验后的实施例3的排气净化催化剂的TEM像。表5的比较例1和实施例3的测定点1的粒径分别是该图7(a)和(b)中测定的微粒的粒径。

[0322] 由表5可知,耐久试验前的比较例1和实施例3的平均粒径约为3nm。另外,由表5可理解,耐久试验后的比较例1的平均粒径为55.1875nm,与耐久试验前相比,晶粒生长率为1768.8%。而且,由表5可理解,耐久试验后的实施例3的平均粒径为47.7875nm,与耐久试验前相比,晶粒生长率为1592.9%。即,实施例3的晶粒生长率与比较例1相比更小。

[0323] 由这些事实也可看出,实施例3的排气净化催化剂中,热稳定,并且晶粒生长比较困难的Rh与晶粒生长比较容易的Pd复合化,由此抑制了复合金属微粒的晶粒生长。

[0324] 《实施例A1~A8和比较例A1~A7》

[0325] 以下,制作按顺序形成基材、下层催化剂层和上层催化剂层的实施例A1~A8和比较例A1~A7的排气净化催化剂装置并进行其评价,在高温条件下,研究了应用复合金属微粒的最佳位置及其量等。

[0326] 另外,以下单位“g/L”,是指1L体积的基材所搭载的材料的质量(g)。例如,Rh金属微粒0.2g/L,是指相对于1L体积基材的Rh金属微粒为0.2g。

[0327] 《准备》

[0328] ■载体粒子1(La-Al复合氧化物)

[0329] 4质量%-La₂O₃添加Al₂O₃复合氧化物(Sasol制)

[0330] ■载体粒子2(LaY-ACZ复合氧化物)

[0331] 4质量%-La₂O₃和4质量%-Y₂O₃添加30质量%-Al₂O₃、27质量%-CeO₂和35质量% -

ZrO₂复合氧化物(Solvay制)

[0332] ■载体粒子3(NdLaY-ACZ复合氧化物)

[0333] 2质量%-Nd₂O₃、2质量%-La₂O₃和2质量%-Y₂O₃添加30质量%-Al₂O₃、20质量%-CeO₂和44质量%-ZrO₂复合氧化物(第一稀元素化学工业制)

[0334] ■Pd-Rh混合溶液

[0335] 实施例3的“混合溶液调制工序”中制作出的Pd-Rh混合溶液(Pd:Rh=95:5)

[0336] ■基材

[0337] 875cc、600单元和2.0密耳的堇青石制蜂窝基材

[0338] 《比较例A1》

[0339] <下层催化剂层的调制>

[0340] 向搅拌状态的蒸馏水添加载体粒子1、载体粒子2、硫酸钡和Al₂O₃系粘合剂,由此调制了下层催化剂层浆液。接着,将该浆液流入堇青石制蜂窝基材(材料5),对其应用送风机吹飞过量的浆液,由此,在基材涂覆下层催化剂层浆液。将涂覆量调整为相对于每1L堇青石制蜂窝基材,载体粒子1:40g、载体粒子2:45g、硫酸钡:5g和Al₂O₃系粘合剂:5g。

[0341] 将涂覆有该下层催化剂层浆液的基材在120℃干燥2小时,并且在500℃烧成2小时。由此,调制了形成有下层催化剂层的堇青石制蜂窝基材。

[0342] <上层催化剂层的调制>

[0343] 通过使硝酸铑溶液浸渗载体粒子3,调制了担载Rh的载体粒子3。向搅拌状态的蒸馏水添加该担载Rh的载体粒子3、载体粒子1、载体粒子2和Al₂O₃系粘合剂,由此,调制了上层催化剂层浆液。接着,将该浆液流入之前形成有下层催化剂层的堇青石制蜂窝基材,对其应用送风机吹飞过量的浆液,由此,在基材涂覆上层催化剂层浆液。将涂覆量调整为相对于每1L堇青石制蜂窝基材,载体粒子1:63g、载体粒子2:38g和担载Rh的载体粒子3:72g(Rh为0.2g)。

[0344] 将涂覆有该上层催化剂层浆液的基材在120℃干燥2小时,并且在500℃烧成2小时。由此,调制了形成有上层催化剂层和下层催化剂层的堇青石制蜂窝基材,即比较例A1的排气净化催化剂装置。

[0345] 以下,记载了实施例A1~A8和比较例A2~A7的排气净化催化剂装置的制造工序、以及比较例A1的排气净化催化剂装置的制造工序的区别。制造中使用的材料的量的详情请参照下述表6~8。

[0346] 《实施例A1》

[0347] 在比较例A1的“上层催化剂层的调制”中,对载体粒子2浸渗Pd-Rh混合溶液并烧成,除此以外与比较例A1同样地调制实施例A1的排气净化催化剂装置。

[0348] 《实施例A2~A6》

[0349] 通过在比较例A1的排气净化催化剂装置的上层催化剂层的表面浸渗Pd-Rh混合溶液并烧成,调制了实施例A2~A6的排气净化催化剂装置。具体而言,浸渗Pd-Rh混合溶液,进而将比较例A1的排气净化催化剂装置在120℃干燥2小时,并且在500℃烧成2小时。

[0350] 实施例A2~A6的排气净化催化剂装置中,担载的Pd-Rh复合金属微粒的量存在差异。

[0351] 《比较例A2~A6》

[0352] 通过在比较例A1的排气净化催化剂装置的上层催化剂层的表面浸渗硝酸钯溶液,调制了比较例A2~A6的排气净化催化剂装置。具体而言,对比较例A1的排气净化催化剂装置进一步浸渗硝酸钯溶液,在120℃干燥2小时,并且在500℃烧成2小时。

[0353] 比较例A2~A6的排气净化催化剂装置中,负载的Pd金属微粒的量存在差异。

[0354] 《比较例A7》

[0355] 通过在比较例A1的排气净化催化剂装置的上层催化剂层的表面浸渗硝酸钯溶液和硝酸铑溶液并烧成,调制了比较例A7的排气净化催化剂装置。具体而言,对比较例A1的排气净化催化剂装置进一步浸渗硝酸钯溶液,在120℃干燥2小时,进而对该排气净化催化剂装置的上层催化剂层的表面浸渗硝酸铑溶液,将其在120℃干燥2小时,并且在500℃烧成2小时。

[0356] 《实施例A7》

[0357] 在比较例A1的“下层催化剂层的调制”中,对载体粒子2浸渗Pd-Rh混合溶液,除此以外与比较例A1同样地调制了实施例A7的排气净化催化剂装置。

[0358] 《实施例A8》

[0359] 通过在比较例A1的排气净化催化剂装置的上层催化剂层的表面浸渗Pd-Rh混合溶液并烧成,调制了实施例A8的排气净化催化剂装置。具体而言,使用调整了pH值的Pd-Rh混合溶液。通过调整该混合溶液的pH值,Pd-Rh复合氢氧化物等的吸附性下降,结果能够使负载该复合氢氧化物的深度比实施例A3深。再者,该深度是指从上层催化剂层的表面向层叠方向的深度。

[0360] 将实施例A1~A8和比较例A1~A7的排气净化催化剂装置的构成示于下述表6~8。再者,这些例子的排气净化催化剂装置中,将Rh的总量调整为0.2g/L。

[0361] [表6]

[0362]

表 6

		实例 A 1		实例 A 2		实例 A 3		实例 A 4		实例 A 5		实例 A 6	
上层催化剂 (表面)	催化剂金属	Pd 金属微粒		Rh 金属微粒		Pd-Rh 复合金属微粒		La-AI 复合氧化物 (g/L)		LaY-ACZ 复合氧化物 (g/L)		Pd 金属微粒	
		Pd (g/L)	Rh (g/L)	Pd (g/L)	Rh (g/L)	Pd (g/L)	Rh (g/L)	Pd (g/L)	Rh (g/L)	Pd (g/L)	Rh (g/L)	Pd (g/L)	Rh (g/L)
上层 催化剂层	载体粒子 1	63.000		63.000		63.000		63.000		63.000		63.000	
	载体粒子 2												
	和												
	载体粒子 3	37.747		38.000		38.000		38.000		38.000		38.000	
	和												
	载体粒子 3	0.240		0.240		0.240		0.240		0.240		0.240	
下层 催化剂层	载体粒子 1	71.813		71.805		71.813		71.826		71.842		71.855	
	载体粒子 2												
	和												
	载体粒子 3	0.187		0.195		0.187		0.174		0.158		0.145	
	和												
	载体粒子 3	40.000		40.000		40.000		40.000		40.000		40.000	
基材	载体粒子 1	45.000		45.000		45.000		45.000		45.000		45.000	
	载体粒子 2												
	和												
	载体粒子 3												
	和												
	载体粒子 3												
烧结抑制剂	硫酸钡 (g/L)	5.000		5.000		5.000		5.000		5.000		5.000	
粘合剂	Al ₂ O ₃ 系粘合剂 (g/L)	5.000		5.000		5.000		5.000		5.000		5.000	
		堇青石制蜂窝基材 875cc、600 单元和 2.0 密耳											

[0363]

[表7]

[0364]

表 7

上层催化剂层 (表面)		催化剂金属	Pd 金属微粒 Rh 金属微粒 Pd-Rh 复合金属微粒	Pd (g/L) Rh (g/L) Pd (g/L) Rh (g/L)	实施例 A 7	实施例 A 8
上层 催化剂层	载体粒子 1	和	La-Al 复合氧化物 (g/L)	63.000	63.000	63.000
	载体粒子 2	和	LaY-ACZ 复合氧化物 (g/L)	38.000	38.000	38.000
	催化剂金属		Pd 金属微粒 Pd-Rh 复合金属微粒	— —	— —	— —
	载体粒子 3	和	NdLaY-ACZ 复合氧化物 (g/L)	71.813	71.813	71.813
下层 催化剂层	载体粒子 1	和	Rh 金属微粒	0.187	0.187	0.187
	载体粒子 2	和	La-Al 复合氧化物 (g/L)	40.000	40.000	40.000
	载体粒子 2	和	LaY-ACZ 复合氧化物 (g/L)	44.747	44.747	45.000
	催化剂金属		Pd 金属微粒 Pd-Rh 复合金属微粒	— —	— —	— —
	烧结抑制剂		硫酸钡 (g/L)	0.240 0.013	0.240 0.013	— —
基材	粘合剂	Al ₂ O ₃ 系粘合剂 (g/L)	5.000	5.000	5.000	
堇青石制蜂窝基材 875cc、600 单元和 2.0 密耳						

[0365]

[表 8]

[0366]

表8

		比较例A1	比较例A2	比较例A3	比较例A4	比较例A5	比较例A6	比较例A7	
上层 催化 剂层 (表面)	Pd金属微粒	—	0.100	0.240	0.500	0.800	1.050	0.240	
	Rh金属微粒	—	—	—	—	—	—	—	
	Pd-Rh复合金属微粒	—	—	—	—	—	—	0.013	
上层 催化 剂层	载体粒子1	63.000	63.000	63.000	63.000	63.000	63.000	63.000	
	载体粒子2	38.000	38.000	38.000	38.000	38.000	38.000	38.000	
	和 催化 剂金属	La-Al复合氧化物(g/L)	—	—	—	—	—	—	—
		La-Y-ACZ复合氧化物(g/L)	—	—	—	—	—	—	—
	和 催化 剂金属	Pd金属微粒	—	—	—	—	—	—	—
		Pd-Rh复合金属微粒	—	—	—	—	—	—	—
下层 催化 剂层	载体粒子3	71.800	71.800	71.800	71.800	71.800	71.800	71.813	
	和 催化 剂金属	Rh金属微粒	0.200	0.200	0.200	0.200	0.200	0.187	
下层 催化 剂层	载体粒子1	40.000	40.000	40.000	40.000	40.000	40.000	40.000	
	载体粒子2	45.000	45.000	45.000	45.000	45.000	45.000	45.000	
	和 催化 剂金属	Pd金属微粒	—	—	—	—	—	—	—
		Pd-Rh复合金属微粒	—	—	—	—	—	—	—
	烧结抑制剂	硫酸钡(g/L)	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000
粘剂	Al ₂ O ₃ 系粘剂(g/L)	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	
基材	堇青石制蜂窝基材 875cc、600单元和2.0密耳								

[0367] 另外,将实施例A1、A3和A7、以及比较例A1、A3和A7的排气净化催化剂装置的构成简单示于下述表9。具体而言,表9中,仅示出催化剂金属的添加位置、添加量和催化剂金属的状态。

[0368] [表9]

[0369]

表9
催化剂金属的添加位置

	下层催化剂层			上层催化剂层			上层催化剂层的表面		
	Pd (g/L)	Rh (g/L)	状态	Pd (g/L)	Rh (g/L)	状态	Pd (g/L)	Rh (g/L)	状态
比较例A1	—	—	—	—	0.200	单体微粒	—	—	—
实施例A1	—	—	—	0.240	0.013	复合微粒	—	—	—
实施例A3	—	—	—	—	0.187	单体微粒	—	—	—
实施例A3	—	—	—	—	0.187	单体微粒	0.240	0.013	复合微粒
比较例A3	—	—	—	—	—	—	—	—	—
比较例A3	—	—	—	—	0.200	单体微粒	0.240	—	单体微粒
比较例A7	—	—	—	—	—	—	—	—	—
比较例A7	—	—	—	—	0.187	单体微粒	0.240	—	物理混合
实施例A7	0.240	0.013	复合微粒	—	—	—	—	0.013	—
实施例A7	—	—	—	—	—	—	—	—	—

[0370] 再者,请注意,在表9中的上层催化剂层中,Rh(g/L)为0.200或0.187的金属不是载体粒子2、而是载体粒子3所搭载的金属。

[0371] 另外,在表9中,“单体微粒”是指Pd或Rh的单一元素的金属微粒搭载于载体粒子的状态,“复合微粒”是指Pd和Rh的复合金属微粒搭载于载体粒子的状态,“物理混合”是指Pd的单一元素的金属微粒和Rh的单一元素的金属微粒混合存在的状态。

[0372] 《评价3》

[0373] 关于各例的排气净化催化剂装置,进行了耐久试验后,一般而言测定成为扩散受

控的500℃时的总烃(THC:Total Hydro Carbons)净化率。另外,拍摄实施例A1、A3和A8的排气净化催化剂装置的截面EPMA像,评价了Pd元素的分布。

[0374] <耐久试验>

[0375] 耐久试验通过将各例的排气净化催化剂装置分别安装于V型8汽缸发动机的排气系统中,在催化剂床温950℃且50小时,以预定比率(3:1)的时间流通理论配比和稀的气氛的各排气,将其作为1次循环,反复进行该循环来进行。

[0376] <500℃时的THC净化率测定>

[0377] 耐久试验后,向各例的排气净化催化剂装置供给空燃比(A/F)14.4的微浓的排气,测定了500℃时的THC%净化率。再者,作为测定装置,使用装置名:HORIBA MOTOR EXHAUST GAS ANALYZR,型号:MEXA-7500,排气的流速(Ga)为35g/s。

[0378] 将500℃时的THC净化率测定的结果示于图10和11。

[0379] 图10是关于实施例A1、A3和A7、以及比较例A1、A3和A7的排气净化催化剂装置,表示500℃时的THC净化率(%)的图。

[0380] (Pd-Rh复合金属微粒的THC净化率的研究)

[0381] 由图10可知,下层催化剂层包含Pd-Rh复合金属微粒的实施例A7在500℃时的THC净化率,与不包含该复合金属微粒的比较例A1相比更高。这表示包含晶粒难以生长的Pd-Rh复合金属微粒的实施例A7的排气净化催化剂装置高效地净化了THC。

[0382] (能够实现更高的500℃时的THC净化率的Pd-Rh复合金属微粒的添加位置的研究:下层催化剂层、上层催化剂层和上层催化剂层的表面)

[0383] 另外,由表9可知,实施例A7中下层催化剂层包含Pd-Rh复合金属微粒,实施例A1中在上层催化剂层包含它,并且实施例A3中在上层催化剂层的表面包含它。而且,在这些实施例A7、A1和A3之间对500℃时的THC净化率进行比较的情况下,由图10可知实施例A3在500℃时的THC净化率更高。

[0384] 这表示在实现扩散受控那样的高温条件下,通过在与排气的接触频率最高的上层催化剂层的表面以高浓度包含Pd-Rh复合金属微粒,能够实现更高的THC净化率。

[0385] (包含Pd-Rh复合金属微粒、Pd金属微粒、或Pd金属微粒和Rh金属微粒的混合物的上层催化剂层的表面在500℃时的THC净化率的研究)

[0386] 另外,由表9可知,实施例A3中在上层催化剂层的表面包含Pd-Rh复合金属微粒,比较例A3中在同一层包含Pd金属微粒,并且比较例A7中在同一层以混合存在的状态包含Pd金属微粒和Rh金属微粒。

[0387] 在这些实施例A3、比较例A3和比较例A7之间对500℃时的THC净化率进行比较的情况下,由图10可知实施例A3在500℃时的THC净化率更高。这表示高温下晶粒难以生长的Pd-Rh的复合金属微粒,与Pd金属微粒、Pd金属微粒与Rh金属微粒的物理混合物相比,具有更高的催化剂活性。

[0388] 图11是关于实施例A2~A6和比较例A1~A6的排气净化催化剂装置,表示最表面的Pd添加量(g/L)和500℃时的THC净化率(%)的关系的图。

[0389] (上层催化剂层的表面的Pd金属微粒和Pd-Rh复合金属微粒的量与500℃时的THC净化率的关系的研究)

[0390] 由图11可知,在上层催化剂层的表面含有Pd-Rh复合金属微粒的实施例A2~A6在

500℃时的THC净化率分别与在上层催化剂层的表面含有Pd金属微粒的比较例A2~A6相比更高。这表示高温下晶粒难以生长的Pd-Rh的复合金属微粒与Pd金属微粒相比,具有更高的催化剂活性。再者,实施例A2~A6的Pd金属的量分别与比较例A2~A6相同。

[0391] 另外,由图11可知,Pd金属的量为1.050g/L的实施例A6的THC净化率与Pd金属的量为相同量的比较例A6实质上相同。换句话说,可理解500℃等的高温条件下,通过晶粒难以生长的Pd-Rh复合金属微粒在与排气接触频率高的上层催化剂层的表面以超过0g/L且直到1.050g/L包含,实现了高的THC净化率。

[0392] 再者,在上层催化剂层的表面承载的状态是指如下状态。即,对催化剂涂覆层的截面进行EPMA分析,将相对于上层的厚度从表面起检测出Pd的厚度定义为“上层承载率”,即,定义为

[0393] 上层承载率(%) = 上层的涂覆厚度/从上层表面起检测出Pd的涂覆层厚度 × 100,

[0394] 根据该上层承载率与500℃时的THC净化率的关系,将“上层承载率为35%以下”的状态下承载的状态作为在上层催化剂层的表面承载的状态。

[0395] <EPMA分析>

[0396] 拍摄实施例A1、A3和A8的排气净化催化剂装置的截面EPMA像,评价了Pd元素的分布。将结果示于图18和19。

[0397] 图18示出实施例A1的排气净化催化剂装置的截面的电子探针显微分析(EPMA)像。由图18可知,在上层催化剂层的表面分布Pd(图18中的上层催化剂层的白点部分),具有分布着Pd的部分的层的厚度。

[0398] 图19是关于实施例A1、A3和A8的排气净化催化剂装置,表示上层承载率(%)和500℃时的THC净化率(%)的关系的图。

[0399] 从图19的连结实施例A1、A3和A8的线可知,上层承载率越低,500℃时的THC净化率越高。

[0400] 《实施例B1~B6和比较例B1~B8》

[0401] 以下,制作按顺序形成基材、下层催化剂层和上层催化剂层的实施例B1~B6和比较例B1~B8的排气净化催化剂装置并进行了其评价,研究了在低温条件下应用复合金属微粒的最佳位置及其量等。

[0402] 《准备》

[0403] ■载体粒子1(La-Al复合氧化物)

[0404] 与实施例A1~A8和比较例A1~A7的“准备”项目中使用的粒子同样地调制载体粒子1。

[0405] ■载体粒子2(LaY-ACZ复合氧化物)

[0406] 与实施例A1~A8和比较例A1~A7的“准备”项目中使用的粒子同样地调制载体粒子2。

[0407] ■载体粒子3(NdLaY-ACZ复合氧化物)

[0408] 与实施例A1~A8和比较例A1~A7的“准备”项目中使用的粒子同样地调制载体粒子3。

[0409] ■Pd-Rh混合溶液

[0410] 与实施例A1~A8和比较例A1~A7的“准备”项目中使用的溶液同样地调制Pd-Rh混

合溶液。

[0411] ■ 基材

[0412] 基材使用与实施例A1~A8和比较例A1~A7的“准备”项目中使用的基材同样的基材。

[0413] 《比较例B1》

[0414] <下层催化剂层的调制>

[0415] 向搅拌状态的蒸馏水中添加载体粒子1、载体粒子2、硫酸钡和 Al_2O_3 系粘合剂,由此,调制了下层催化剂层浆液。接着,将该浆液流入堇青石制蜂窝基材(材料5),对其应用送风机吹飞过量的浆液,由此,在基材涂覆下层催化剂层浆液。将涂覆量调制为相对于1L堇青石制蜂窝基材,载体粒子1:40g、载体粒子2:45g、硫酸钡:5g和 Al_2O_3 系粘合剂:5g。

[0416] 将涂覆有该下层催化剂层浆液的基材在120℃干燥2小时,并且在500℃烧成2小时。由此,调制了形成有下层催化剂层浆液的堇青石制蜂窝基材。

[0417] <上层催化剂层的调制>

[0418] 通过在硝酸铑溶液中浸渗载体粒子3,调制了担载Rh的载体粒子3。向搅拌状态的蒸馏水中添加该担载Rh的载体粒子3、载体粒子1、载体粒子2和 Al_2O_3 系粘合剂,由此,调制了上层催化剂层浆液。接着,将该浆液流入之前的形成有下层催化剂层的堇青石制蜂窝基材,对其应用送风机吹飞过量的浆液,由此,在基材涂覆了上层催化剂层浆液。将涂覆量调整为相对于1L堇青石制蜂窝基材,载体粒子1:63g、载体粒子2:38g和担载Rh的载体粒子3:72g(Rh为0.2g)。

[0419] 将该涂覆有上层催化剂层浆液的基材在120℃干燥2小时,并且在500℃烧成2小时。由此,调制了形成有上层催化剂层和下层催化剂层的堇青石制蜂窝基材,即比较例B1的排气净化催化剂装置。

[0420] 以下,记载了实施例B1~B6和比较例B2~B8的排气净化催化剂装置的制造工序、以及比较例B1的排气净化催化剂装置的制造工序的差异。制造中使用的材料的量的详情参照下述表10和11。

[0421] 《实施例B1》

[0422] 在比较例B1的“下层催化剂层的调制”中,将Pd-Rh混合溶液浸渗于载体粒子2并烧成,并且在“上层催化剂层的调制”中,变更载体粒子3的催化剂金属Rh的量,除此以外与比较例B1同样地调制了实施例B1的排气净化催化剂装置。

[0423] 《比较例B2》

[0424] 在比较例B1的“下层催化剂层的调制”中,将硝酸钯溶液浸渗于载体粒子2并烧成,除此以外与比较例B1同样地调制了比较例B2的排气净化催化剂装置。再者,硝酸钯溶液中的Pd量是成为0.100(g/L)的量。

[0425] 《实施例B2~B5》

[0426] 在比较例B1的“上层催化剂层的调制”中,将Pd-Rh混合溶液浸渗于载体粒子2并烧成,并且在“上层催化剂层的调制”中,变更载体粒子3的催化剂金属Rh量,除此以外与比较例B1同样地调制了实施例B2~B5的排气净化催化剂装置。

[0427] 《比较例B3》

[0428] 在比较例B1的“上层催化剂层的调制”中,将硝酸钯溶液浸渗于载体粒子2并烧成,

在“上层催化剂层的调制”中,将硝酸铑溶液浸渗于其他载体粒子2并烧成,并且在“上层催化剂层的调制”中,变更载体粒子3的催化剂金属Rh量,除此以外与比较例B1同样地调制了比较例B3的排气净化催化剂装置。

[0429] 《比较例B4~B7》

[0430] 在比较例B1的“上层催化剂层的调制”中,将硝酸钯溶液浸渗于载体粒子2并烧成,除此以外与比较例B1同样地调制了比较例B4~B7的排气净化催化剂装置。

[0431] 《实施例B6》

[0432] 在比较例B1的“上层催化剂层的调制”,变更载体粒子3的催化剂金属Rh量调制了排气净化催化剂装置,并且在该排气净化催化剂装置的上层催化剂层的表面浸渗Pd-Rh混合溶液并烧成,除此以外与比较例B1同样地调制了实施例B6的排气净化催化剂装置。

[0433] 《比较例B8》

[0434] 在比较例B1的排气净化催化剂装置的上层催化剂层的表面浸渗Pd溶液,烧成该排气净化催化剂装置,除此以外与比较例B1同样地调制了比较例B8的排气净化催化剂装置。

[0435] 将实施例B1~B6和比较例B1~B8的排气净化催化剂装置的构成示于下述表10和11。再者,这些例子的排气净化催化剂装置中,将Rh的总量调整为0.2g/L。

[0436] [表10]

[0437]

表 10

上层催化剂层 (表面)	Pd 金属微粒		Pd (g/L)	实施例 B 1	实施例 B 2	实施例 B 3	实施例 B 4	实施例 B 5	实施例 B 6	比较例 B 1
	载体粒子1 和 载体粒子2 和 载体粒子3	Pd-Rh 复合金属微粒		Pd (g/L)	Pd (g/L)	Rh (g/L)	—	—	—	—
上层催化剂层	载体粒子1 和 载体粒子2 和 载体粒子3	La-Al 复合氧化物(g/L)	63.000	63.000	63.000	63.000	63.000	63.000	63.000	63.000
		LaY-ACZ 复合氧化物(g/L)	38.000	37.895	37.789	37.474	36.789	38.000	38.000	38.000
		Pd 金属微粒	—	—	—	—	—	—	—	—
		Pd-Rh 复合金属微粒	—	0.100	0.200	0.500	1.150	—	—	—
上层催化剂层	其他载体粒子2 和 载体粒子3	LaY-ACZ 复合氧化物(g/L)	—	—	—	—	—	—	—	—
	载体粒子1 和 载体粒子2	Rh 金属微粒	—	—	—	—	—	—	—	—
下层催化剂层	载体粒子1 和 载体粒子2	NdLaY-ACZ 复合氧化物(g/L)	71.805	71.805	71.811	71.826	71.861	71.861	71.805	71.800
		Rh 金属微粒	0.195	0.195	0.189	0.174	0.139	0.195	0.195	0.200
		La-Al 复合氧化物(g/L)	40.000	40.000	40.000	40.000	40.000	40.000	40.000	40.000
		LaY-ACZ 复合氧化物(g/L)	44.895	45.000	45.000	45.000	45.000	45.000	45.000	45.000
下层催化剂层	载体粒子1 和 载体粒子2	Pd 金属微粒	—	—	—	—	—	—	—	—
		Pd-Rh 复合金属微粒	0.100	—	—	—	—	—	—	—
		硫酸钡 (g/L)	0.005	—	—	—	—	—	—	—
基材	烧结抑制剂	—	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000
	粘合剂	Al ₂ O ₃ 系粘合剂 (g/L)	—	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000

堇青石制蜂窝基材
875cc、600 单元和 2.0 密耳

[0438]

[表11]

[0439]

表 1 1

上层催化剂层 (表面)	催化剂金属	Pd 金属微粒		比较例 B2	比较例 B3	比较例 B4	比较例 B5	比较例 B6	比较例 B7	比较例 B8
		Pd (g/L)	Pd-Rh 复合金属微粒 Rh (g/L)	—	—	—	—	—	—	0.100
载体粒子1 和 载体粒子2 催化剂金属	La-Al 复合氧化物(g/L)	63.000	63.000	63.000	63.000	63.000	63.000	63.000	63.000	63.000
	LaY-ACZ 复合氧化物(g/L)	38.000	35.900	37.900	37.800	37.500	37.800	37.500	36.850	38.000
	Pd 金属微粒	—	0.100	0.100	0.200	0.500	0.200	0.500	1.150	—
	Pd-Rh 复合金属微粒	—	—	—	—	—	—	—	—	—
上层催化剂层	其他载体粒子2 和 催化剂金属	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	LaY-ACZ 复合氧化物(g/L)	—	1.995	—	—	—	—	—	—	—
载体粒子3 和 催化剂金属	Rh 金属微粒	—	0.005	—	—	—	—	—	—	—
	NdLaY-ACZ 复合氧化物(g/L)	71.800	71.805	71.800	71.800	71.800	71.800	71.800	71.800	71.800
下层催化剂层	Rh 金属微粒	0.200	0.195	0.200	0.200	0.200	0.200	0.200	0.200	0.200
	载体粒子1	40.000	40.000	40.000	40.000	40.000	40.000	40.000	40.000	40.000
	载体粒子2 和 催化剂金属	LaY-ACZ 复合氧化物(g/L)	44.900	45.000	45.000	45.000	45.000	45.000	45.000	45.000
	Pd 金属微粒	0.100	—	—	—	—	—	—	—	—
烧结抑制剂	Pd-Rh 复合金属微粒	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	Rh (g/L)	—	—	—	—	—	—	—	—	—
基材	硫酸钡 (g/L)	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000
	Al ₂ O ₃ 系粘合剂 (g/L)	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000

董青石制蜂窝基材
875cc、600单元和2.0密耳

[0440] 另外,将实施例B1、B2和B6、以及比较例B1~B4和B8的排气净化催化剂装置的构成简单示于下述表12。具体而言,表12中,仅示出催化剂金属的添加位置、添加量和催化剂金属的状态。

[0441] [表12]

[0442]

表 12

	催化剂金属的添加位置											
	下层催化剂层				上层催化剂层				上层催化剂层的表面			
	Pd (g/L)	Rh (g/L)	状态	Pd (g/L)	Rh (g/L)	状态	Pd (g/L)	Rh (g/L)	状态	Pd (g/L)	Rh (g/L)	状态
比较例B 1	—	—	—	—	0.200	单体微粒	—	—	—	—	—	—
实施例B 1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
比较例B 2	0.100	0.005	复合微粒	—	0.195	单体微粒	—	—	—	—	—	—
比较例B 2	0.100	—	单体微粒	—	0.200	单体微粒	—	—	—	—	—	—
实施例B 2	—	—	—	0.100	0.005	复合微粒	—	—	—	—	—	—
比较例B 3	—	—	—	—	0.195	单体微粒	—	—	—	—	—	—
比较例B 3	—	—	—	0.100	0.005	物理混合	—	—	—	—	—	—
比较例B 4	—	—	—	—	0.195	单体微粒	—	—	—	—	—	—
比较例B 4	—	—	—	0.100	—	单体微粒	—	—	—	—	—	—
实施例B 6	—	—	—	—	0.200	单体微粒	—	—	—	—	—	—
实施例B 6	—	—	—	—	0.195	单体微粒	—	—	0.100	0.005	复合微粒	—
比较例B 8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
比较例B 8	—	—	—	—	0.200	单体微粒	—	—	0.100	—	单体微粒	—
比较例B 8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

[0443] 在表12中，“单体微粒”是指Pd或Rh的单一元素的金属微粒担载于载体粒子的状态，“复合微粒”是指Pd和Rh的复合金属微粒担载于载体粒子的状态，“物理混合”是指担载有Pd的单一元素的金属微粒的载体粒子和担载有Rh的单一元素的金属微粒的载体粒子混合了的状态。

[0444] 另外,请注意在表12中,Rh (g/L) 为0.200或0.195的金属不是载体粒子2、而是载体粒子3所担载的金属。

[0445] 《评价4》

[0446] 关于各例的排气净化催化剂装置,进行耐久试验后,测定了总烃(TotalHydro Carbons:THC)的50%净化温度。而且,分解实施例B2和比较例B4的排气净化催化剂装置的上层催化剂层,拍摄了TEM像。

[0447] <耐久试验>

[0448] 耐久试验按与评价3的“耐久试验”同样的条件和顺序进行。

[0449] <THC50%净化温度测定>

[0450] 耐久试验后,向各例的排气净化催化剂装置供给空燃比(A/F)14.4的微浓的排气,测定了THC50%净化温度。再者,作为测定装置,使用装置名:HORIBA MOTOR EXHAUST GAS ANALYZR、型号:MEXA-7500、排气的流速(Ga)为35g/s。

[0451] 将THC50%净化温度测定的结果示于图12和13。

[0452] 图12是表示实施例B1、B2和B6、以及比较例B1~B4和B8的排气净化催化剂装置、和THC50%净化温度(°C)的关系的图。

[0453] (与Rh金属微粒相比的Pd金属微粒和Pd-Rh复合金属微粒的催化剂活性)

[0454] 由图12可知,与仅含有Rh微粒的比较例B1的排气净化催化剂装置的THC50%净化温度相比,含有Pd微粒和/或Pd-Rh的复合金属微粒的实施例B1、B2和B6、以及比较例B2~B4和B8的排气净化催化剂装置的THC50%净化温度更低。这表示Pd微粒和Pd-Rh的复合金属微粒具有对总烃的氧化反应进行催化的高的催化剂活性。

[0455] (下层催化剂层的Pd-Rh复合金属微粒的催化剂活性)

[0456] 另外,由图12可知,在下层催化剂层包含Pd-Rh复合金属微粒的实施例B1的THC50%净化温度,与在相同层包含Pd微粒的比较例B2相比更低。这表示晶粒难以生长的Pd-Rh复合金属微粒与Pd金属微粒相比,具有对总烃的氧化反应进行催化的高的催化剂活性。

[0457] (上层催化剂层的Pd-Rh复合金属微粒的催化剂活性)

[0458] 此外,由图12可知,在上层催化剂层包含Pd-Rh复合金属微粒的实施例B2的THC50%净化温度,与在相同层包含Pd金属微粒和Rh金属微粒的物理混合型的比较例B3、包含Pd金属微粒的比较例B4相比更低。考虑这是由晶粒难以生长的Pd-Rh复合金属微粒的高催化剂活性造成的。

[0459] (上层催化剂层的表面的Pd-Rh复合金属微粒的催化剂活性)

[0460] 由图12可知,在上层催化剂层的表面包含Pd-Rh复合金属微粒的实施例B6的THC50%净化温度,与在上层催化剂层的表面包含Pd微粒的比较例B8相比更低。考虑这是由晶粒难以生长的Pd-Rh复合金属微粒的高催化剂活性造成的。

[0461] 即,由图12能够理解,包含Pd-Rh复合金属微粒的例子的排气净化催化剂装置的THC50%净化温度与包含Pd金属微粒的例子相比更低。

[0462] (能够实现更低的THC50%净化温度的Pd-Rh复合金属微粒的添加位置的研究:下层催化剂层、上层催化剂层和上层催化剂层的表面)

[0463] 另外,由图12可知,关于在下层催化剂层包含Pd-Rh复合金属微粒的实施例B1、在上层催化剂层包含Pd-Rh复合金属微粒的实施例B2、以及在上层催化剂层的表面包含Pd-Rh复合金属微粒的实施例B6的排气净化催化剂装置,THC50%净化温度从低起依次为实施例B2、B6和B1。即,能够理解当Pd-Rh复合金属微粒在上层催化剂层含有的情况下(实施例B2),

在低温条件下显示高的催化剂活性。

[0464] 一般而言,在不成为扩散受控的低温条件下,在催化剂层的表面或者深度浅的位置无法净化的排气分散到催化剂层的深处。上述结果表明,晶粒难以生长的Pd-Rh复合金属微粒在上层催化剂层大致均匀分散了的实施例B2的排气净化催化剂装置中,该Pd-Rh复合金属微粒高效地净化了分散的排气。

[0465] 接着,将在上层催化剂层包含Pd-Rh复合金属微粒的实施例B2~B5的THC50%净化温度,与在上层催化剂层包含Pd金属微粒的比较例B4~B7进行比较。

[0466] 图13是关于实施例B2~B5以及比较例B1、和B4~B7的排气净化催化剂装置,表示上层催化剂层的Pd添加量(g/L)和THC50%净化温度(°C)的关系的图。

[0467] (Pd金属微粒和Pd-Rh复合金属微粒的量和THC50%净化温度的关系的研究)

[0468] 在图13中,实施例B2和比较例B4的组合(Pd:0.1g/L)、实施例B3和比较例B5的组合(Pd:0.2g/L)、实施例B4和比较例B6的组合(Pd:0.5g/L)、以及实施例B5和比较例B7的组合(Pd:1.15g/L)中,Pd金属的量(g/L)分别相同。

[0469] 例如,由图13可知,关于实施例B2和比较例B4的组合,它们之间的THC50%净化温度之差约为15°C左右。另外,由图13可知,随着Pd金属的量增加,上述组合中的THC50%净化温度的差减少。

[0470] 尤其是关于Pd金属的量多的例如实施例B5和比较例B7的组合(Pd:1.15g/L),THC50%净化温度之差小于约1°C,基本上不存在。

[0471] 该结果表明Pd金属微粒和Pd-Rh复合金属微粒都是其量越多就显示越高的催化剂活性,因此当它们的量过量的情况下,显示出这些Pd金属微粒和Pd-Rh复合金属微粒的催化剂活性的差异实质上消失。

[0472] 对照地,当Pd金属微粒的量少的情况下,其催化剂活性容易下降,另一方面当Pd-Rh复合金属微粒的量少的情况下,其催化剂活性难以下降,结果,可理解Pd金属微粒和Pd-Rh复合金属微粒的量越少,它们之间的催化剂活性的差异越大。

[0473] 接着,进行实施例B2和比较例B4的排气净化催化剂装置的TEM分析。

[0474] <TEM分析>

[0475] 分解实施例B2和比较例B4的排气净化催化剂装置的上层催化剂层,评价了热耐久试验后的微粒粒径。具体而言,该评价在热耐久试验后的实施例B2和比较例B4的排气净化催化剂装置的上层催化剂层应用透射电子显微镜(TEM)(JEOL制JEM-ARM200F),由此拍摄微粒,通过测定该TEM像中的微粒的等效圆直径(Heywood径),由此进行。将结果示于图14。

[0476] 图14(a)和(b)分别是表示分解实施例B2和比较例B4的排气净化催化剂装置的上层催化剂层并拍摄了的TEM像的图。

[0477] 由图14(a)和(b)的TEM像可知,实施例B2的平均粒径为26.2nm,比较例B4的平均粒径为38.8nm。这表示实施例B2的Pd-Rh复合金属微粒中抑制了晶粒生长,因此其平均粒径比较例B4的平均粒径小。

[0478] 实施例B2中,其平均粒径能够维持比以往的Pd金属微粒小,因此如上述“THC50%净化温度测定”的结果所示,可理解在更低温条件下体现了高的催化剂活性。

[0479] 《实施例C1~C6和比较例C1~C3》

[0480] 以下,制作按顺序形成基材、下层催化剂层和上层催化剂层的实施例C1~C6和比

较例C1~C3的排气净化催化剂装置并进行其评价,研究了在下层催化剂层应用担载有复合金属微粒的二氧化铈系载体粒子的最佳位置及其量等。

[0481] 《准备》

[0482] ■载体粒子1 (La-Al复合氧化物)

[0483] 与实施例A1~A8和比较例A1~A7的“准备”项目中使用的粒子同样地调制了载体粒子1。

[0484] ■载体粒子2 (LaY-ACZ复合氧化物)

[0485] 与实施例A1~A8和比较例A1~A7的“准备”项目中使用的粒子同样地调制了载体粒子2。

[0486] ■载体粒子3 (NdLaY-ACZ复合氧化物)

[0487] 与实施例A1~A8和比较例A1~A7的“准备”项目中使用的粒子同样地调制了载体粒子3。

[0488] ■Pd-Rh混合溶液

[0489] 与实施例A1~A8和比较例A1~A7的“准备”项目中使用的溶液同样地调制了Pd-Rh混合溶液。

[0490] ■基材

[0491] 基材使用与实施例A1~A8和比较例A1~A7的“准备”项目中使用的基材同样的基材。

[0492] 以下,“上游端”是指通过基材的排气进入基材的入口部分,并且“下游端”是指该排气从基材退出的出口部分。

[0493] 《比较例C1》

[0494] <下层催化剂层的调制>

[0495] 向搅拌状态的蒸馏水中添加载体粒子1、载体粒子2、硫酸钡和 Al_2O_3 系粘合剂,由此,调制了下层催化剂层浆液。接着,将该浆液流入堇青石制蜂窝基材(材料5),对其应用送风机将过量的浆液吹飞,由此,在基材涂覆了下层催化剂层浆液。

[0496] 涂覆将调整了粘度的下层催化剂层浆液从基材的上游端起遍及其总长50%地向下游端进行。

[0497] 将涂覆量调整为相对于1L堇青石制蜂窝基材,载体粒子1:40g、载体粒子2:0g、硫酸钡:5g和 Al_2O_3 系粘合剂:5g。

[0498] 将涂覆有该下层催化剂层浆液的基材在120℃干燥2小时,并且在500℃烧成2小时。由此,调制了形成有下层催化剂层的堇青石制蜂窝基材。

[0499] <上层催化剂层的调制>

[0500] 通过在硝酸铑溶液中浸渗载体粒子3,调制了担载Rh的载体粒子3。向搅拌状态的蒸馏水中添加该担载Rh的载体粒子3、载体粒子1、载体粒子2和 Al_2O_3 系粘合剂,由此,调制了上层催化剂层浆液。接着,将该浆液流入之前的形成有下层催化剂层的堇青石制蜂窝基材,对其应用送风机将过量的浆液吹飞,由此,在基材涂覆了上层催化剂层浆液。将涂覆量调整为相对于1L堇青石制蜂窝基材,载体粒子1:63g、载体粒子2:35g和担载Rh的载体粒子3:72g (Rh为0.2g)。

[0501] 将涂覆有该上层催化剂层浆液的基材在120℃干燥2小时,并且在500℃烧成2小

时。由此,调制了形成有上层催化剂层和下层催化剂层的堇青石制蜂窝基材,即比较例C1的排气净化催化剂装置。

[0502] 以下,记载了实施例C1~C6和比较例C2~C3的排气净化催化剂装置的制造工序、以及比较例C1的排气净化催化剂装置的制造工序的差异。制造中使用的材料的量的详情请参照下述表13和14。

[0503] 《实施例C1》

[0504] 在比较例C1的”下层催化剂层的调制”中,变更载体粒子2的量,将Pd-Rh混合溶液浸渗于载体粒子2并烧成(总质量35g/L),并将调整了粘度的下层催化剂层浆液从基材的下游端起遍及其总长50%地向上游端进行涂覆,除此以外与比较例C1同样地调制了实施例C1的排气净化催化剂装置。

[0505] 《实施例C2~C5》

[0506] 在比较例C1的”下层催化剂层的调制”中,部分变更载体粒子2的量,并将Pd-Rh混合溶液浸渗于载体粒子2进行烧成(总质量10g/L、35g/L、50g/L和85g/L),除此以外与比较例C1同样地调制了实施例C1的排气净化催化剂装置。

[0507] 《比较例C2》

[0508] 在比较例C1的”下层催化剂层的调制”中,变更载体粒子2的量,并将硝酸钯浸渗于载体粒子2进行烧成(总质量35g/L),除此以外与比较例C1同样地调制了比较例C2的排气净化催化剂装置。

[0509] 《比较例C3》

[0510] 在比较例C1的”下层催化剂层的调制”中,变更载体粒子2的量,将硝酸钯浸渗于其他载体粒子2进行烧成(总质量33.2g/L),并将硝酸铑浸渗于其他载体粒子2进行烧成(总质量1.8g/L),除此以外与比较例C1同样地调制了比较例C3的排气净化催化剂装置。

[0511] 《实施例C6》

[0512] 在比较例C1的“上层催化剂层的调制”中,将Pd-Rh混合溶液浸渗于载体粒子2进行烧成(总质量35g/L),除此以外与比较例C1同样地调制了实施例C6的排气净化催化剂装置。

[0513] 将实施例C1~C6和比较例C1~C3的排气净化催化剂装置的构成示于下述表13和14。再者,这些例子的排气净化催化剂装置中,进一步将Rh的总量调整为0.2g/L。

[0514] [表13]

[0515]

表 13

上层 催化剂层 (表面)	催化剂金属	Pd 金属微粒			实施例 C1	实施例 C2	实施例 C3	实施例 C4	实施例 C5	实施例 C6	
		Pd (g/L)	Pd (g/L)	Rh (g/L)							
上层 催化剂层	载体粒子1	La-Al 复合氧化物 (g/L)			63.000	63.000	63.000	63.000	63.000	63.000	
	载体粒子2 和 催化剂金属	LaY-ACZ 复合氧化物 (g/L)			35.000	35.000	35.000	35.000	35.000	34.684	
	载体粒子3 和 催化剂金属	Pd 金属微粒	Pd (g/L)								
		Pd-Rh 复合金属微粒	Pd (g/L)								0.300
		Pd-Rh 复合金属微粒	Rh (g/L)								0.016
		NdLaY-ACZ 复合氧化物 (g/L)	Rh (g/L)			71.816	71.816	71.816	71.816	71.816	71.816
	下层 催化剂层	载体粒子1 和 催化剂金属	Rh 金属微粒			0.184	0.184	0.184	0.184	0.184	0.184
			La-Al 复合氧化物 (g/L)			40.000	40.000	40.000	40.000	40.000	40.000
		载体粒子2 和 催化剂金属	LaY-ACZ 复合氧化物 (g/L)			34.684	9.684	34.684	49.684	84.684	10.000
			Pd 金属微粒	Pd (g/L)							
Pd-Rh 复合金属微粒			Pd (g/L)			0.300	0.300	0.300	0.300	0.300	
其他载体粒子2 和 催化剂金属		Rh (g/L)			0.016	0.016	0.016	0.016	0.016	0.016	
		LaY-ACZ 复合氧化物 (g/L)									
		Rh 金属微粒									
烧结抑制剂	硫酸钡 (g/L)			5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000		
粘合剂	Al ₂ O ₃ 系粘合剂 (g/L)			5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000		
基材	堇青石制蜂窝基材 875cc、600单元和2.0密耳										

[0516] [表14]

[0517]

表 14

上层 催化剂层 (表面)	催化剂金属	Pd 金属微粒			比较例 C1	比较例 C2	比较例 C3	
		Pd (g/L)	Pd (g/L)	Rh (g/L)				
上层 催化剂层	载体粒子1 和 载体粒子2 和 催化剂金属	La-Al 复合氧化物 (g/L)			63.000	63.000	63.000	
		LaY-ACZ 复合氧化物 (g/L)			35.000	35.000	35.000	
	载体粒子3 和 催化剂金属	Pd 金属微粒			—	—	—	
		Pd-Rh 复合金属微粒			—	—	—	
		Rh 金属微粒			71.800	71.800	71.800	
		NdLaY-ACZ 复合氧化物 (g/L)			0.200	0.200	0.200	
	下层 催化剂层	载体1 和 载体粒子2 和 催化剂金属	La-Al 复合氧化物 (g/L)			40.000	40.000	40.000
			LaY-ACZ 复合氧化物 (g/L)			0.000	34.700	32.900
		其他载体粒子2 和 催化剂金属	Pd 金属微粒			—	—	—
			Pd-Rh 复合金属微粒			—	—	—
Rh 金属微粒			—	—	—			
LaY-ACZ 复合氧化物 (g/L)			—	—	1.784			
烧结抑制劑	硫酸钡 (g/L)			5.000	5.000	5.000		
	Al ₂ O ₃ 系粘剂 (g/L)			5.000	5.000	5.000		
基材	堇青石制蜂窝基材 875cc、600单元和2.0密耳							

[0518] 再者,在表13和14中,仅实施例C1将调整了粘度的下层催化剂层浆液从基材的下游端起遍及其总长50%地向上游端进行涂覆(下层催化剂层的后部),关于实施例C2~C6和比较例C1~C3,将调整了粘度的下层催化剂层浆液从基材的上游端起遍及其总长50%地向下游端进行涂覆(下层催化剂层的前部)。

[0519] 另外,将实施例C1、C3和C6、以及比较例C1~C3的排气净化催化剂装置的构成简单示于下述表15。具体而言,表15中,仅示出催化剂金属和载体粒子2的添加位置、添加量和催化剂金属的状态。

[0520] [表15]

[0521]

表 15
催化剂金属的添加位置

	下层催化剂层 (前部50%)				下层催化剂层 (后部50%)				上层催化剂层			
	载体粒子2 (g/L)	Pd (g/L)	Rh (g/L)	状态	载体粒子2 (g/L)	Pd (g/L)	Rh (g/L)	状态	载体粒子2 (g/L)	Pd (g/L)	Rh (g/L)	状态
比较例C1	0.000	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.200	单体微粒
实施例C1	—	—	—	—	34.684	0.300	0.016	复合微粒	35.000	—	0.184	单体微粒
实施例C3	34.684	0.300	0.016	复合微粒	—	—	—	—	35.000	—	0.184	单体微粒
比较例C2	34.700	0.300	—	—	—	—	—	—	35.000	—	0.200	单体微粒
比较例C3	32.900	0.300	—	物理混合	—	—	—	—	35.000	—	0.184	单体微粒
实施例C6	1.784	—	0.016	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	10.000	—	—	—	—	—	—	—	34.684	0.300	0.016	复合微粒
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.184	单体微粒

[0522] 再者,请注意,在表15中的上层催化剂层中,Rh(g/L)为0.200或0.184的金属不是载体粒子2、而是载体粒子3所承载的金属。另外,在表15中,“前部50%”是指从基材的上游端到下游端的基材总长的50%，“后部50%”是指剩下的50%。

[0523] 另外,在表15中,“单体微粒”是指Pd或Rh的单一元素的金属微粒承载于载体粒子的状态,“复合微粒”是指Pd和Rh的复合金属微粒承载于载体粒子的状态,“物理混合”是指承载有Pd的单一元素的金属微粒的载体粒子和承载有Rh的单一元素的金属微粒的载体粒

子混合了的状态。

[0524] 《评价5》

[0525] 关于各例的排气净化催化剂装置,进行耐久试验后,测定氧存储量,由此评价了氧存储能力(Oxygen Storage Capacity:OSC)。另外,关于各例的排气净化催化剂装置,测定NOx50%净化温度,也评价了其催化剂活性。

[0526] <耐久试验>

[0527] 耐久试验按与评价3的”耐久试验”同样的条件和顺序进行。

[0528] <氧存储量测定>

[0529] 将耐久试验后的各例的排气净化催化剂装置与串联4汽缸发动机连接,将空燃比以14.4(微浓)和15.1(微稀)进行反馈控制,根据空燃比为14.7的理论配比下的氧浓度、和空燃比传感器氧浓度的差量,算出氧过多还是过少。将结果示于图15和16。再者,可以采用该测定方法,仅测定吸藏的氧量。

[0530] 图15是关于实施例C1、C3和C6、以及比较例C1~C3的排气净化催化剂装置,表示氧存储量(g)的图。

[0531] (搭载有Pd-Rh复合金属微粒、Pd金属微粒、或Pd金属微粒和Rh金属微粒的物理混合物的载体粒子2的氧存储量的比较研究)

[0532] 由图15可知,包含占基材前部50%的下层催化剂层的实施例C3(Pd-Rh复合金属微粒)、比较例C2(Pd金属微粒)和比较例C3(Pd金属微粒和Rh金属微粒的物理混合物)的氧存储量从高开始依次为实施例C3、比较例C3和比较例C2。再者,搭载有这些催化剂金属的载体粒子2(LaY-ACZ复合氧化物)的量是彼此实质相同的量。

[0533] 这表示,与搭载有Pd金属微粒的单体物、以及Pd金属微粒和Rh金属微粒的物理混合物的载体粒子2相比,搭载有Pd-Rh复合金属微粒的载体粒子2显示高的氧存储量。

[0534] 认为显示高的氧存储量的理由是具有烧结抑制效果的Pd-Rh复合金属微粒中的Pd的活性点数比Pd金属微粒的活性点数多,并且,在Pd金属微粒与二氧化铈之间的界面部分具有氧吸藏的活性点,Pd-Rh复合金属微粒中的Pd与二氧化铈之间的界面部分的氧吸藏的活性点数比Pd金属微粒与二氧化铈之间的界面部分的氧吸藏的活性点数多的缘故。

[0535] (基材总长的前部和后部的氧存储量的比较研究)

[0536] 另外,由图15可知,包含占基材总长的前部50%的下层催化剂层的实施例C3(Pd-Rh复合金属微粒)的氧存储量,与包含占基材总长的后部50%的下层催化剂层的实施例C1的氧存储量相比,显示高的氧存储量。

[0537] 这表示,与基材的后部相比在基材的前部容易发生催化剂反应,由此,在基材前部的氧存储量更多。

[0538] 图16是关于实施例C2~C5和比较例C1的排气净化催化剂装置,表示下层催化剂层的LaY-ACZ复合氧化物添加量(g/L)与氧存储量(g)的关系的图。

[0539] (载体2:LaY-ACZ复合氧化物的量与氧存储量的关系)

[0540] 在考虑到下层催化剂层的载体粒子2的量按从多到少的顺序为比较例C1、实施例C2、C3、C4和C5的情况下,从图16可知氧存储量按上述顺序变高。即,这表示有载体粒子2的量越多,氧存储量就越多的倾向。

[0541] 此外,根据将图16的比较例C1和实施例C2~C5连结的线可以理解,在载体粒子2的

量约为60g/L以上的部分,氧存储量的变化小。

[0542] <NO_x50%净化温度测定>

[0543] 将耐久试验后的各例的排气净化催化剂装置与串联4汽缸发动机(丰田制2AZ-FE发动机)连接,向这些排气净化催化剂装置供给空燃比(A/F)14.4的微浓的排气,测定了NO_x50%净化温度。再者,作为测定装置,使用装置名:HORIBA MOTOR EXHAUST GAS ANALYZR、型号:MEXA-7500、排气的流速(Ga)为35g/s。

[0544] 将NO_x50%净化温度测定的结果示于图17。

[0545] 图17是关于实施例C2~C5和比较例C1的排气净化催化剂装置,表示下层催化剂层的LaY-ACZ复合氧化物添加量(g/L)和NO_x50%净化温度(°C)的关系的图。

[0546] (各例的NO_x50%净化温度和NO_x净化活性的研究)

[0547] 由图17可知,存在沿着比较例C1和实施例C2~C5向下凸的曲线,在该曲线的顶点附近标绘出实施例C3。换句话说,NO_x50%净化温度按从高到低的顺序为比较例C1、实施例C2和实施例C3,并且按从低到高的顺序为实施例C3、实施例C4和实施例C5。再者,NO_x50%净化温度越低,NO_x净化活性越高。

[0548] 关于比较例C1、实施例C2和实施例C3,能够理解有下层催化剂层的载体粒子2(LaY-ACZ复合氧化物)的量越多,NO_x50%净化温度就越低的倾向。虽不意图受限于任何理论,但认为这是由于载体粒子2的量增加从而NO_x吸附能力提高的缘故。

[0549] 另外,关于实施例C3、实施例C4和实施例C5,能够理解有下层催化剂层的载体粒子2的量越少,NO_x50%净化温度就越低的倾向。虽不意图受限于任何理论,但认为这是由于载体粒子2的量减少,氧放出量被抑制和/或排气变得容易扩散,由此NO_x净化性能提高的缘故。

[0550] (下层催化剂层所含的载体粒子2的量的研究)

[0551] 另外,由图17可知,比较例C1的NO_x50%净化温度约为363°C,关于沿着比较例C1和实施例C2~C5向下凸的曲线,能够理解达到了比该NO_x50%净化温度(约363°C)低的NO_x50%净化温度的载体粒子2(LaY-ACZ复合氧化物)的量超过0g/L且为73g/L以下。

[0552] 详细记载了本发明的优选实施方式,但本领域技术人员能够理解,只要不脱离专利请求保护的的范围,对本发明中使用的原料、试剂、制造装置和测定装置等的配置和类型可以变更。

[0553] 附图标记说明

[0554] 1 Rh离子

[0555] 2 Pd离子

[0556] 3 pH调整剂

[0557] 4 复合氢氧化物

[0558] 5 载体粒子

[0559] 6 复合金属微粒

[0560] 100 内燃机

[0561] 200 第一排气净化催化剂装置

[0562] 210 基材

[0563] 220 多重催化剂层

- [0564] 221 下层催化剂层
- [0565] 222 上层催化剂层
- [0566] 300 第二排气净化催化剂装置
- [0567] 400 排气

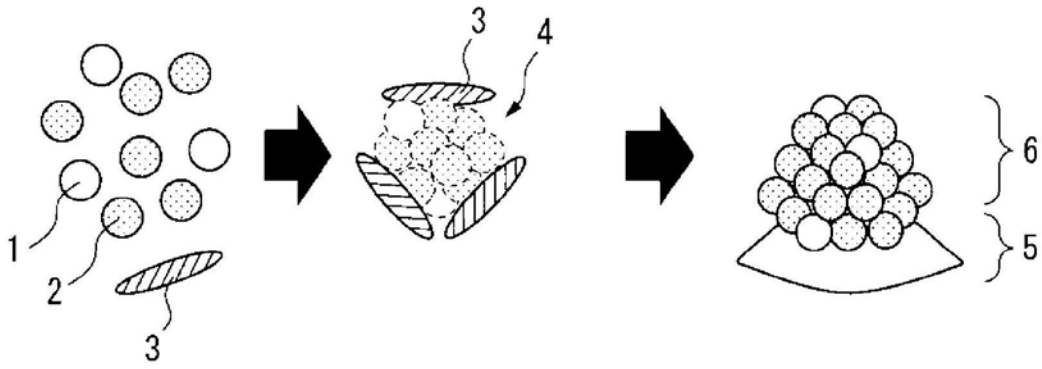


图1

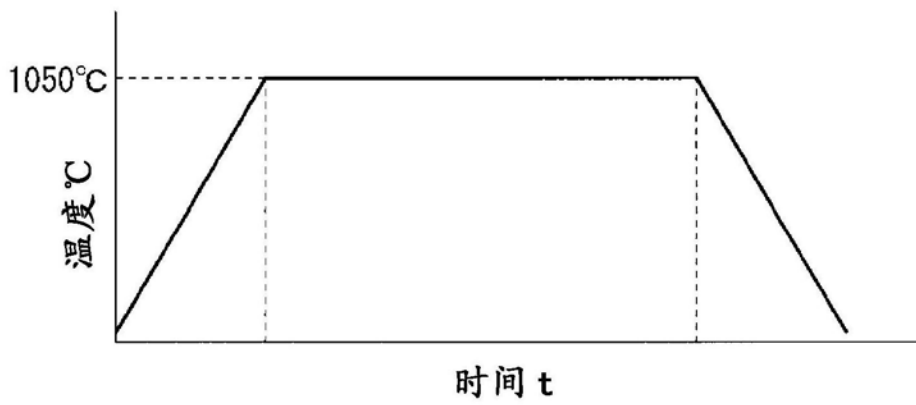


图2

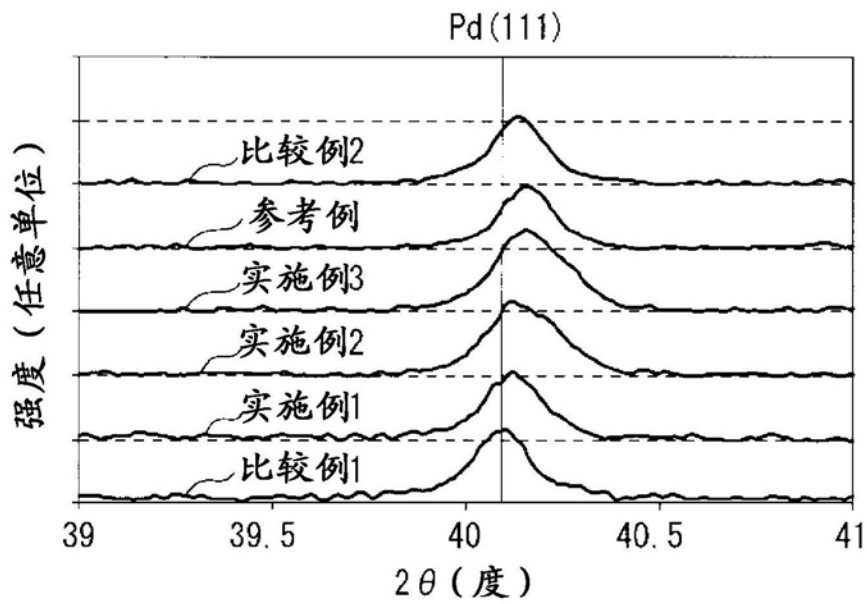


图3

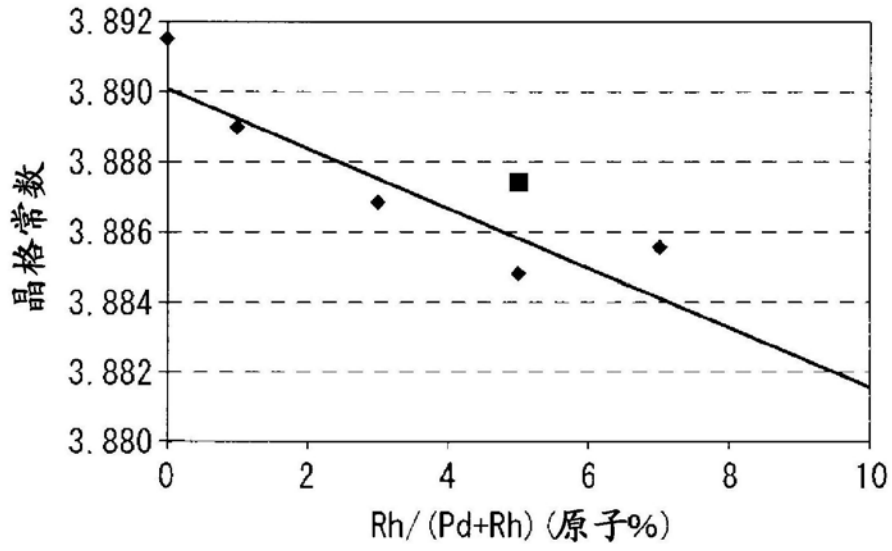


图4

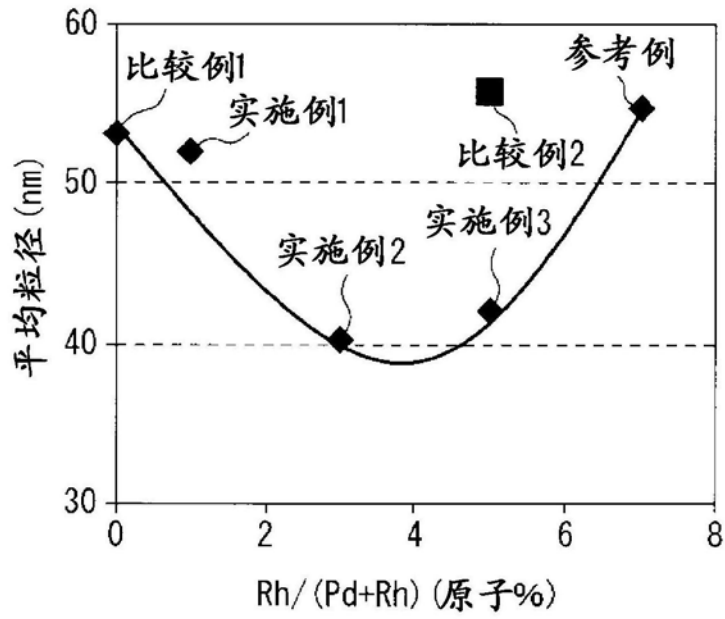


图5

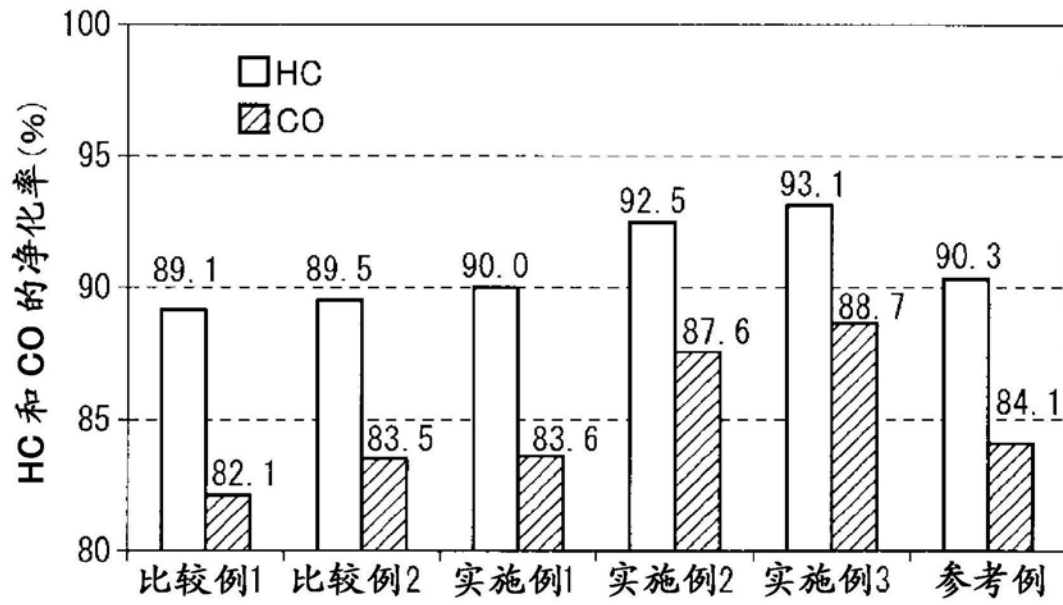


图6

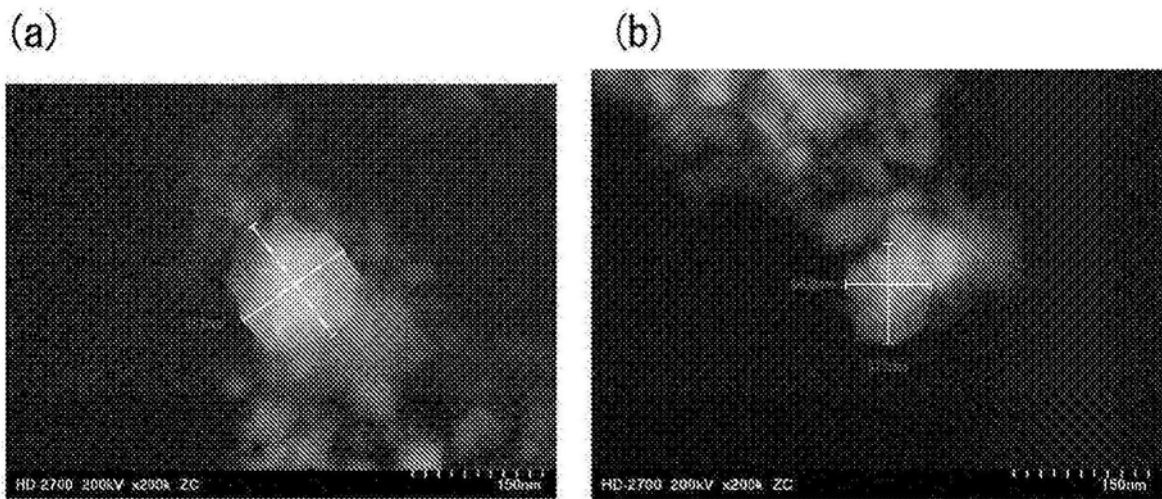


图7

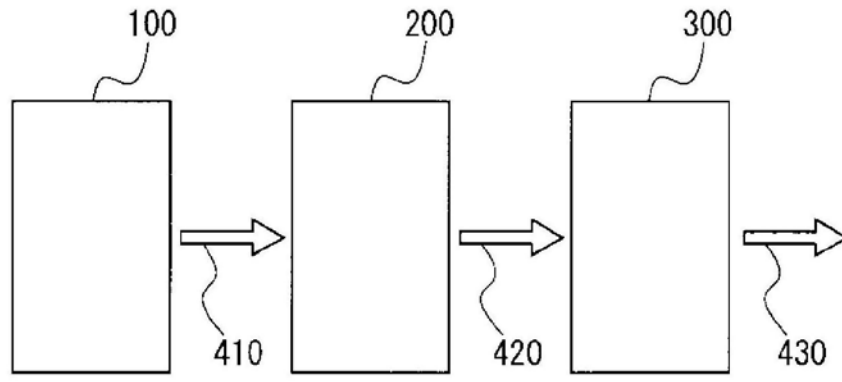


图8

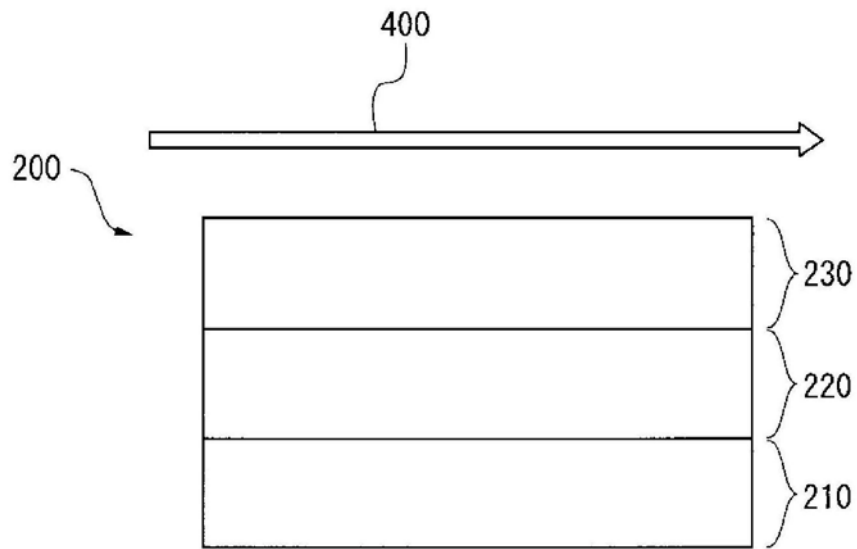


图9

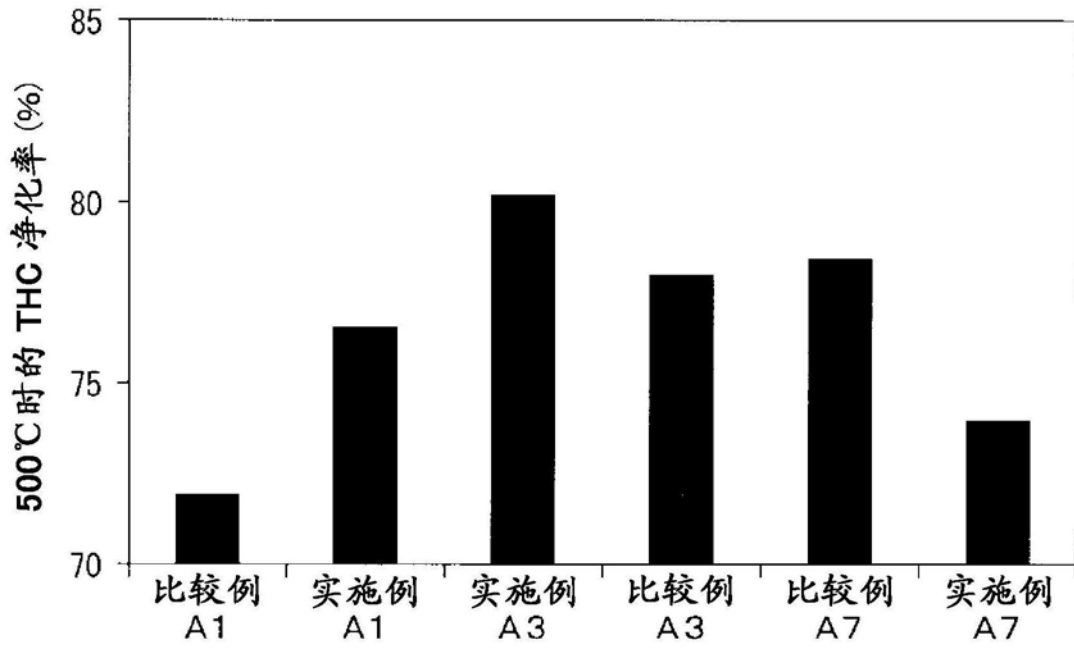


图10

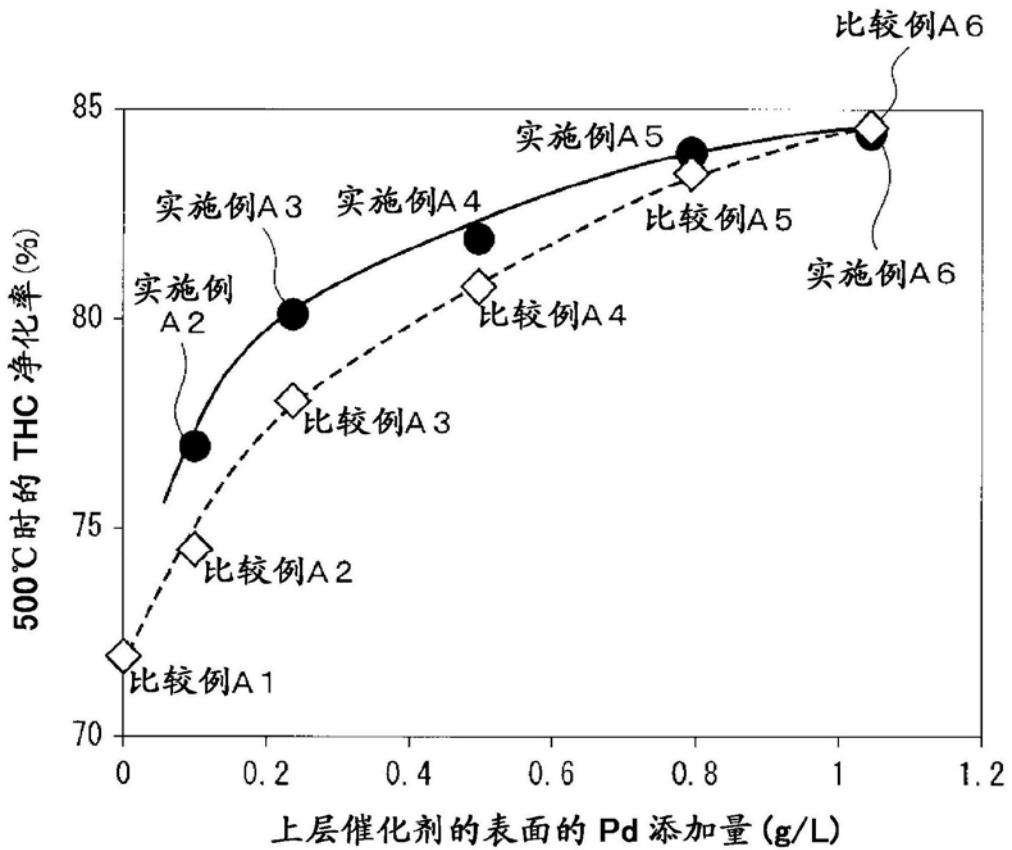


图11

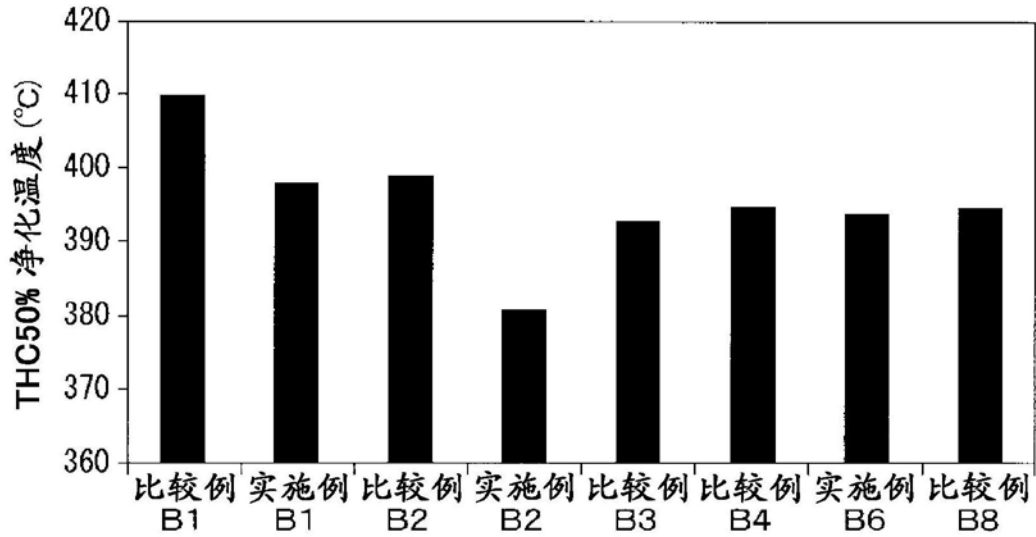


图12

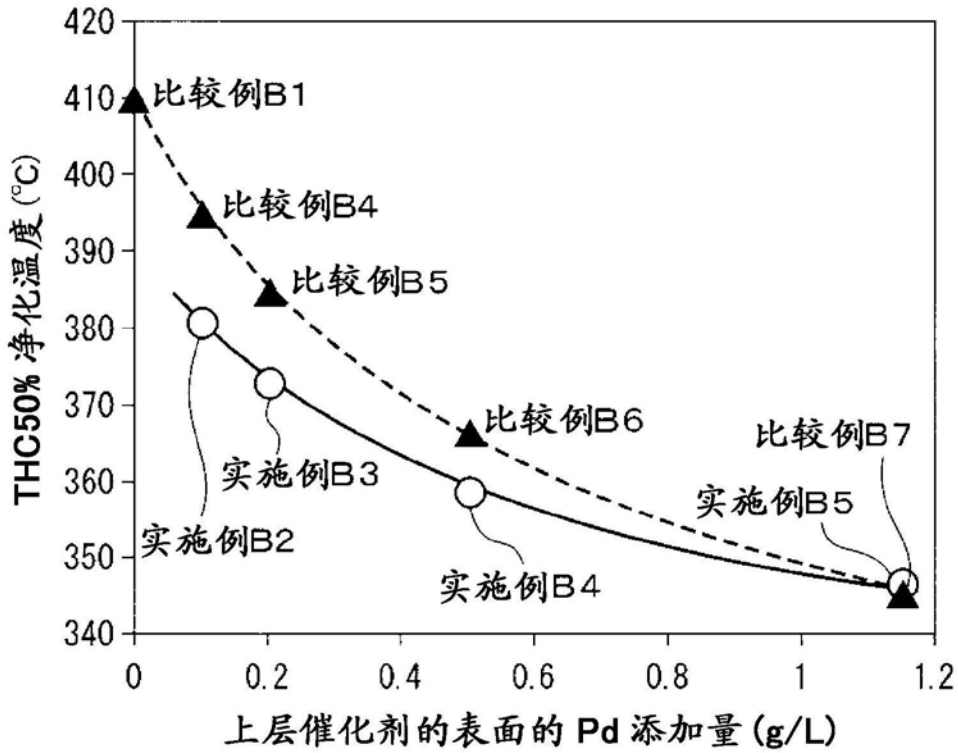


图13

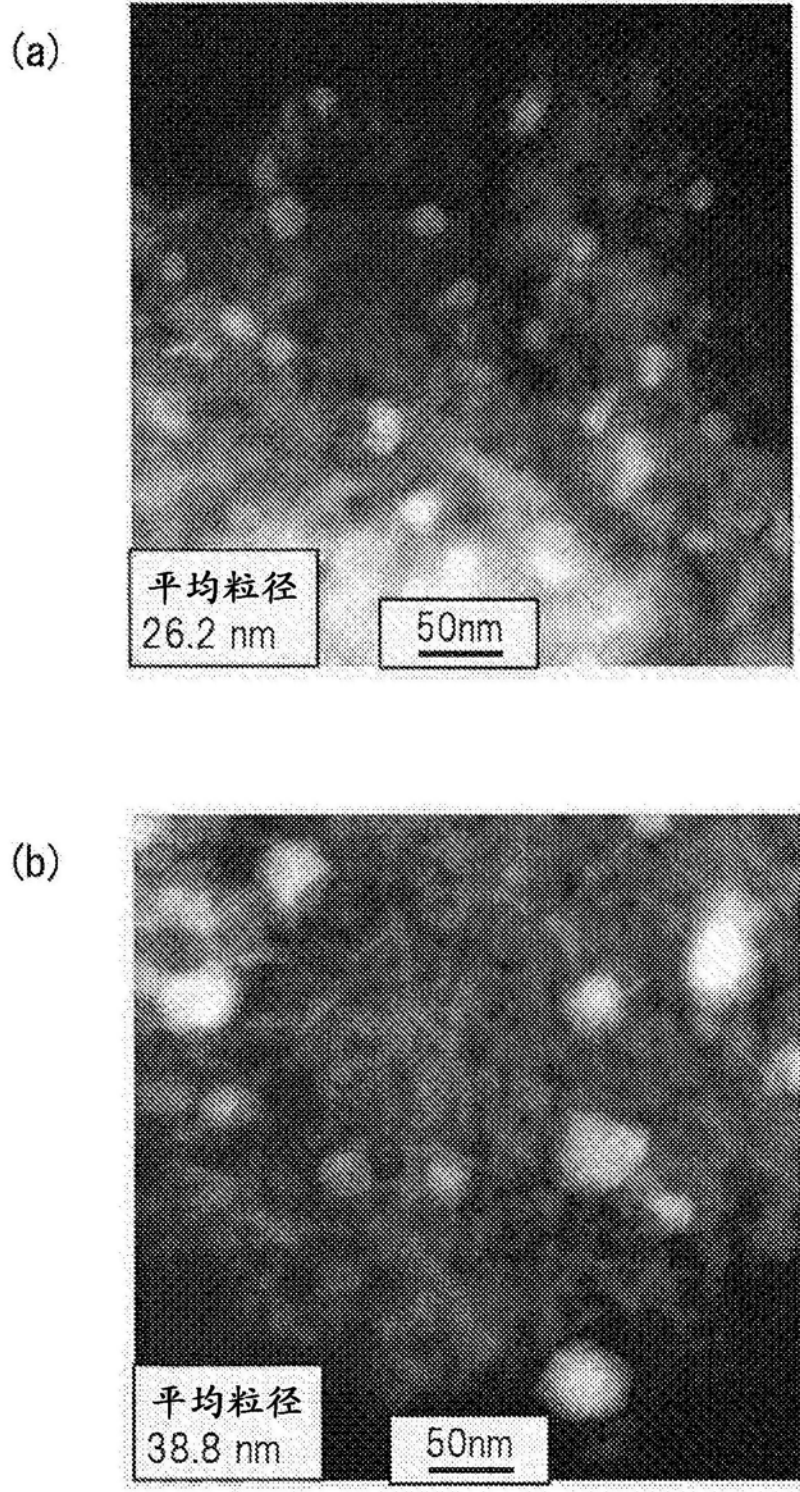


图14

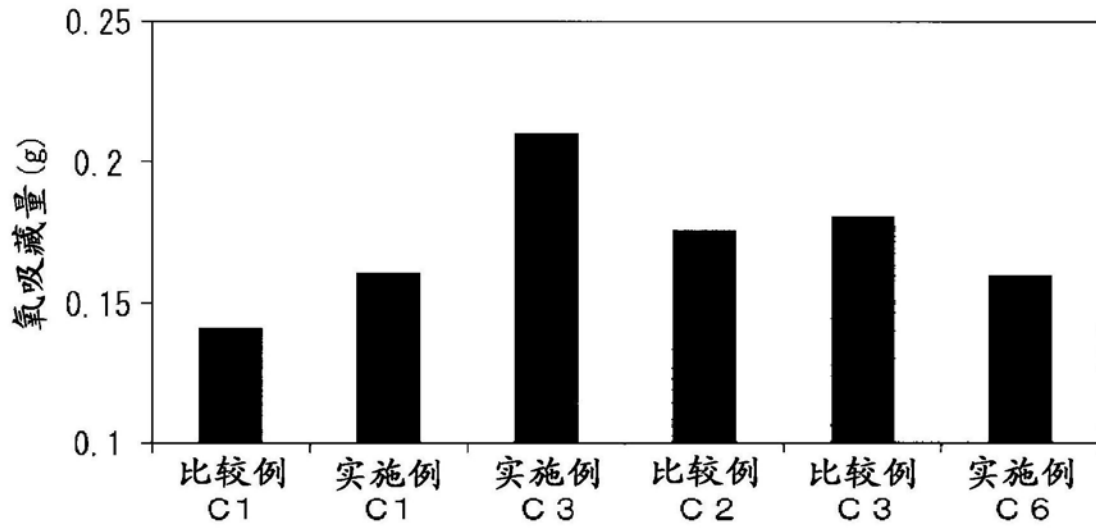


图15

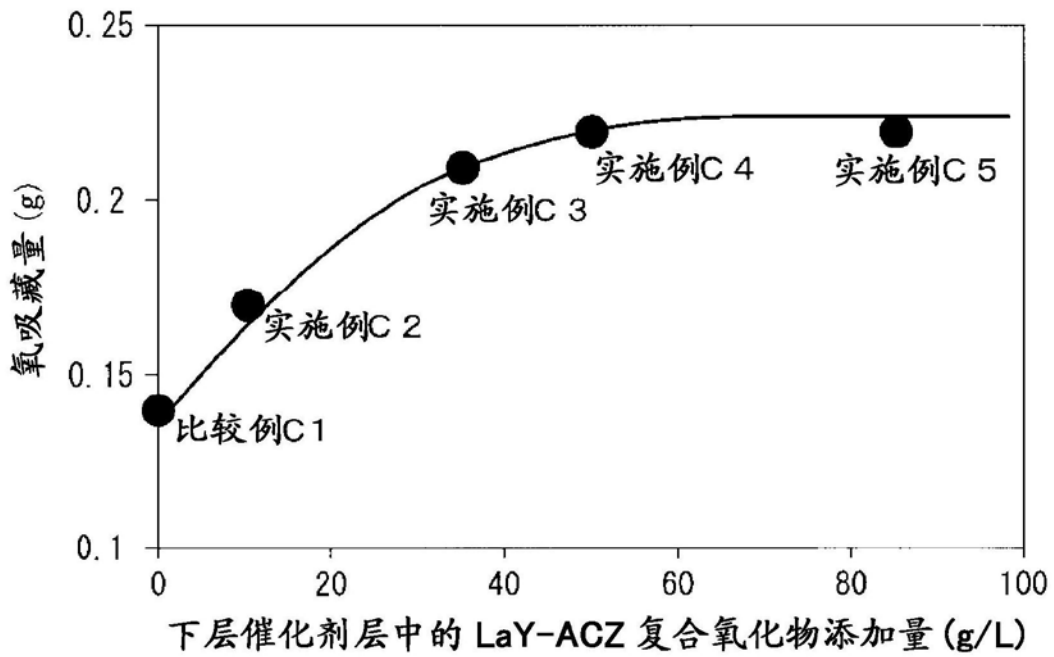


图16

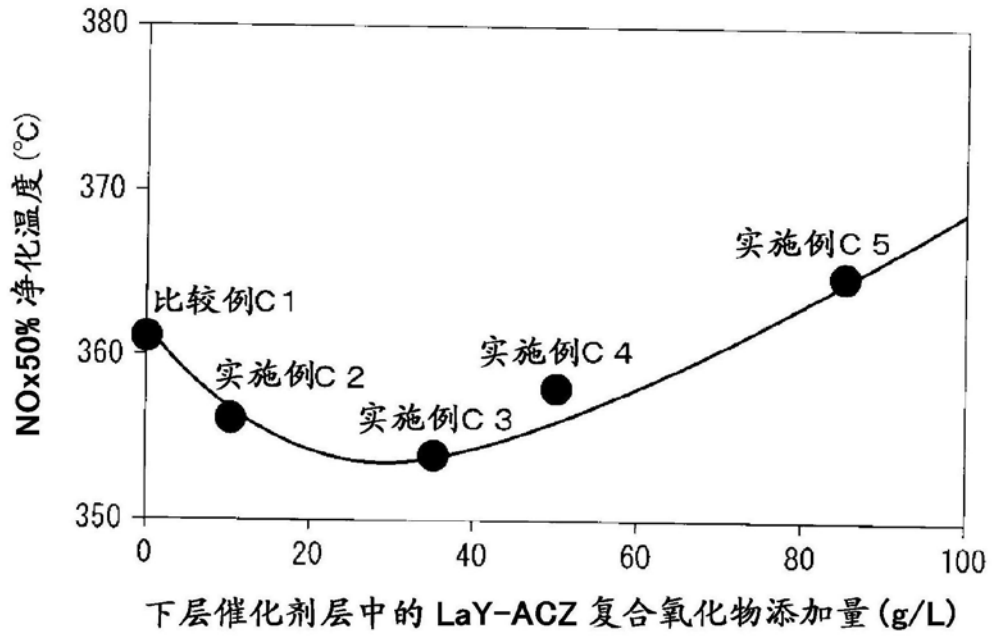


图17

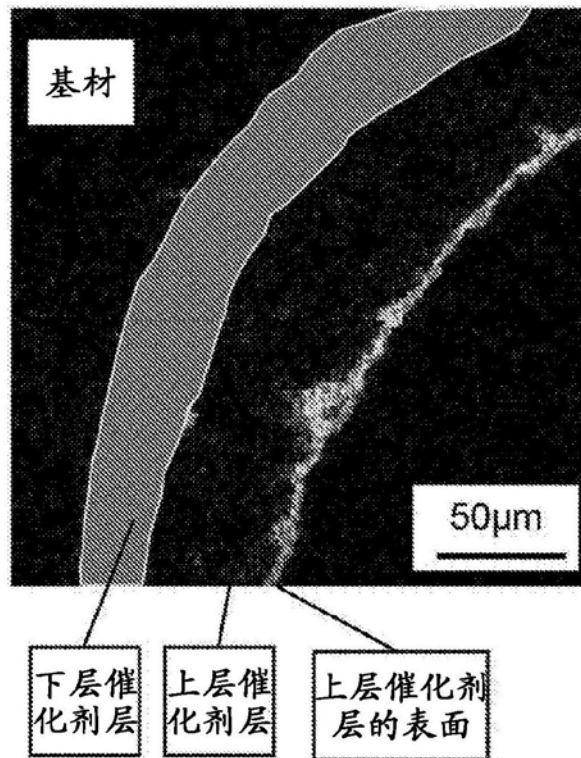


图18

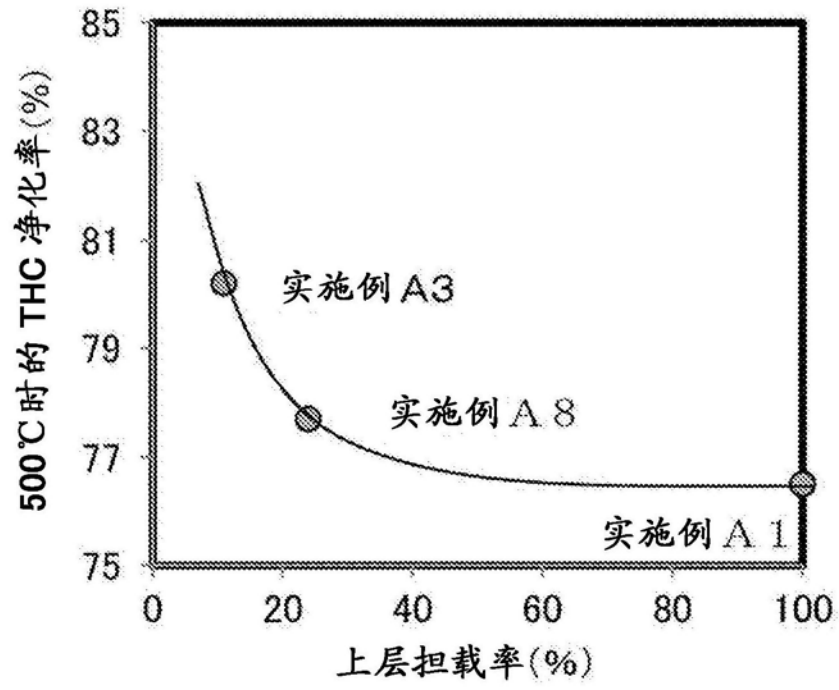


图19